

Kinetik der Vesikelbildung in katanionischen Tensidsystemen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Stefan Schmölzer
aus Naila

Juni 2003

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Zulassung der Arbeit: 18.06.2003

Annahme der Dissertation: 28.07.2003

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 24.10.2003

Prüfungsausschuß:

Prof. Dr. H. Hoffmann (1. Gutachter)

PD. Dr. M. Gradzielski (2. Gutachter)

Prof. Dr. G. Platz (Vorsitzender)

Prof. Dr. R. Schobert

Prof. Dr. M. Sprinzl

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Mai 1999 bis April 2003 am Lehrstuhl Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hoffmann durchgeführt.

Herrn Prof. H. Hoffmann danke ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas, seine stete Unterstützung und die zahlreichen Hilfestellungen bei der Durchführung dieser Arbeit. Ferner sei ihm für die Möglichkeit zur Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen im Bereich der Kolloid- und Grenzflächenforschung gedankt.

Herrn Dr. habil. M. Gradzielski, Herrn Dr. T. Narayanan (ESRF) und Herrn D. Gräbner danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Streuexperimente. Herrn Dr. K. Horbaschek danke ich für die Aufnahme der FF-TEM Bilder.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt dabei den langjährigen Stützen des Lehrstuhls Frau C. Bächer, Frau R. Hammel, Herr K.H. Lauterbach, Frau U. Meyer und Frau C. Thunig für ihre Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen des Arbeitsalltages. Meinen Laborkollegen Herrn R. Beck und Frau A. Fischer möchte ich für die freundschaftliche Atmosphäre im Labor danken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. S. Holzheu und Herrn K. Redlich für ihre Hilfe bei Problemen mit den Lehrstuhlrechnern. Weiterhin möchte ich an dieser Stelle auch meinen studentischen Hilfskräften und Praktikanten für eine gute Zusammenarbeit danken.

Schließlich danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Meßmethoden und deren theoretische Grundlagen	11
<u>2.1 Oberflächenspannung</u>	11
<u>2.2 Viskosität und Rheologie</u>	12
<u>2.3 Leitfähigkeit</u>	14
<u>2.4 Wärmeflußkalorimetrie (DSC)</u>	15
<u>2.5 Mikroskopische Methoden</u>	16
2.5.1 Polarisationsmikroskopie	16
2.5.2 Differentielle Interferenzkontrastmikroskopie	17
2.5.3 Elektronenmikroskopie	18
<u>2.6 Dynamische Lichtstreuung</u>	19
<u>2.7 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)</u>	21
<u>2.8 Stopped Flow Methode</u>	22
<u>2.9 Verwendete Materialien</u>	24
3. Theoretische Betrachtungen zu synergistischen Effekten in katanionischen Tensidsystemen	26
<u>3.1 Kurze Einführung in die Theorie des Mischungsverhaltens von Tensiden</u>	26
<u>3.2 Experimentelle Überprüfung der Theorie nichtidealer Tensidmischungen</u>	29
4. Phasenverhalten der katanionischen Tensidsysteme	35
<u>4.1 Phasendiagramme der Systeme Alkyltrimethylammoniumbromide und Natriumlaurat</u>	35
4.1.1 System Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Natriumlaurat (SL)	35
4.1.2 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natriumlaurat (SL)	38
4.1.3 System Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumlaurat (SL)	41
<u>4.2 Phasendiagramme der Systeme Alkyltrimethylammoniumbromid und Natriumcaprinat</u>	42
4.2.1 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natriumcaprinat (SC)	42
4.2.2 System Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumcaprinat (SC)	44

<u>4.3 Phasendiagramme der Systeme aus Alkyltrimethylammoniumbromid und Natrium-Texapon N₇₀ (TexNa)</u>	49
4.3.1 System Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Natrium-Texapon (TexNa)	50
4.3.2 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natrium-Texapon (TexNa)	52
<u>4.4 Systeme aus Alkyltrimethylammoniumhydroxid und Texapon N₇₀ (TexH)</u>	53
4.4.1 System Dodecyltrimethylammoniumhydroxid (DTAOH) und TexaponH (TexH)	53
4.4.2 System Tetradecyltrimethylammoniumhydroxid (TTAOH) und TexaponH (TexH)	55
<u>4.5 Untersuchung des Temperaturverhaltens der katanionischen Tensidsysteme</u>	57
4.5.1 DSC Messungen an den Systemen der Alkyltrimethylammoniumbromide und Alkylcarbonsäuresalzen	57
4.5.2 DSC Messungen an den Systemen aus Alkyltrimethylammoniumbromiden und Natrium-Texapon N ₇₀ (TexNa)	58
4.5.3 DSC Messungen an den Systemen aus Alkyltrimethylammoniumhydroxiden und Texapon N ₇₀ – H (TexH)	60
5. Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung in katanionischen Tensidsystemen	63
<u>5.1 Kinetische Untersuchungen am vesikulären System aus TTAB / SL / H₂O</u>	64
5.1.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit	64
5.1.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission	71
5.1.3 FF-TEM Untersuchungen zur Kinetik der Vesikelbildung	84
5.1.4 Zeitabhängige SAXS Messungen zur Untersuchung der Kinetik der Vesikelbildung	90
<u>5.2 Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung im System TTAB / SC</u>	96
5.2.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit	96
5.2.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission	98
<u>5.3 Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung im System TTAOH / Texapon N₇₀-H (TexH)</u>	113
5.3.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit	113
5.3.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission	117
5.3.3 Mikroskopische Aufnahmen	122
5.3.4 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) in Verbindung mit Stopped Flow Experimenten am System TTAOH / TexH	131
<u>5.4 Vergleich der Kinetik der Vesikelbildung der katanionischen Systeme</u>	141

6. Kinetik der Bildung lamellarer Phasen in katanionischen Systemen	146
7. Zusammenfassung	150
8. Summary	153
9. Literaturverzeichnis	156

Abkürzungsverzeichnis

β	Wechselwirkungsparameter
η^*	komplexe Viskosität
κ	spezifische Leitfähigkeit
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
cmc*	kritische Mizellbildungskonzentration in Tensidmischungen
CTAB, CTAOH	Cetyltrimethylammoniumbromid, -hydroxid
DIC	Differentieller Interferenzkontrast
DSC	differential scanning calorimetry, Wärmeflußkalorimetrie
DTAB, DTAOH	Dodecyltrimethylammoniumbromid, -hydroxid
FF	freeze fracture, Gefrierbruch
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
IP	Ionenpaar
IPA	Ionenpaar Assoziate
LUV	große unilamellare Vesikel
MLV	multilamellare Vesikel
SAXS	small angle x-ray scattering, Röntgenkleinwinkelstreuung
SC	Natriumcaprinat
SL	Natriumlaurat
SUV	kleine unilamellare Vesikel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Texapon N ₇₀	Natrium-Dodecylethoxysulfat
Texapon N ₇₀ -H	Dodecylethoxysulfonsäure
TTAB, TTAOH	Tetradecyltrimethylammoniumbromid, -hydroxid
X _{TTAB} , X _{SL}	Molenbruch TTAB, SL, etc.

1. Einleitung und Problemstellung

Moleküle, die sowohl eine hydrophobe, als auch eine hydrophile Gruppe im selben Molekül besitzen, werden als Amphiphile bezeichnet. Zu den Amphiphilen zählen auch Tenside, welche aus einer hydrophoben Gruppe, meist eine Kohlenwasserstoffkette, und einer hydrophilen Gruppe, oft eine ionische Gruppe, aufgebaut sind.

Aufgrund des amphiphilen Charakters von Tensiden in wäßriger Lösung gibt es nun zwei Wege die Kontaktfläche zwischen der hydrophoben Gruppe und dem Wasser zu minimieren, und somit die freie Energie des Systems minimal zu halten: Zum einem können sich die Tensidmoleküle an der Grenzfläche orientieren, wobei die hydrophilen Teile den Kontakt zu Wasser suchen, hingegen die polaren Gruppen eine polare Umgebung bevorzugen. Zum anderen kann dies auch auf dem Weg der Selbstaggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen erfolgen, wobei die hydrophoben Teile ins Innere der Mizelle ragen und die hydrophilen Anteile zum Wasser hin orientiert sind. Diese Selbstaggregation wird durch die Entropie des Gesamtsystems gesteuert, man spricht deshalb auch vom „hydrophoben Effekt“^[1].

Die Aggregation findet bei Tensiden oberhalb einer kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) statt. Kugelförmige Mizellen stellen bei der Aggregation die einfachste geometrische Form dar. Mizellare Aggregate können auch die Form von Stäbchen oder Scheibchen annehmen, durch die verschiedenen mikroskopischen Strukturen werden darüber hinaus die makroskopischen Eigenschaften dieser Systeme beeinflusst. In konzentrierteren Tensidlösungen findet man des weiteren flüssigkristalline Phasen und Gele. Zu den häufigsten Vertretern der flüssigkristallinen Phasen zählen in Tensidsystemen die klassischen lamellaren Phasen und die vesikulären Phasen. Auch ist die Bildung von hexagonalen und kubischen Strukturen möglich. In Abb. 1 sind einige Aggregatformen im wäßrigem Medium dargestellt, neben den normalen Strukturen sei hier auch erwähnt, daß inverse Strukturen möglich sind.

In dieser Arbeit soll das Hauptaugenmerk auf der Bildung von vesikulären Strukturen liegen. Vesikel lassen sich je nach Größe und Schaligkeit in verschiedene Gruppen einteilen. Zum einen wird eine Unterscheidung zwischen großen unilamellaren Vesikeln (LUV) und kleinen unilamellaren Vesikeln (SUV) getroffen, zum anderen gibt es noch die Gruppe der multilamellaren Vesikel (MLV), welche aus einer Vielzahl von Schalen aufgebaut sind.

Vesikuläre Systeme sind vor allem interessant für industrielle Anwendungen auf den Gebieten der Pharmazie und der Kosmetik. Aufgrund der geringen Permeabilität der Vesikelmembranen für viele Ionen und organische Moleküle können Vesikel als Wirkstofftransportsysteme eingesetzt werden^[2]. Dazu wurden vor allem aus Phospholipiden aufgebaute

Vesikel verwendet^[3]. Die Stabilität dieser Vesikel kann durch die Verwendung von synthetischen Lipiden, welche Polymerketten enthalten, gesteigert werden. Diese oberflächengebundenen Polymere stellen eine sterische Barriere für angreifende Makromoleküle dar, deshalb spricht man in diesem Fall auch von sterisch stabilisierten Liposomen^[3].

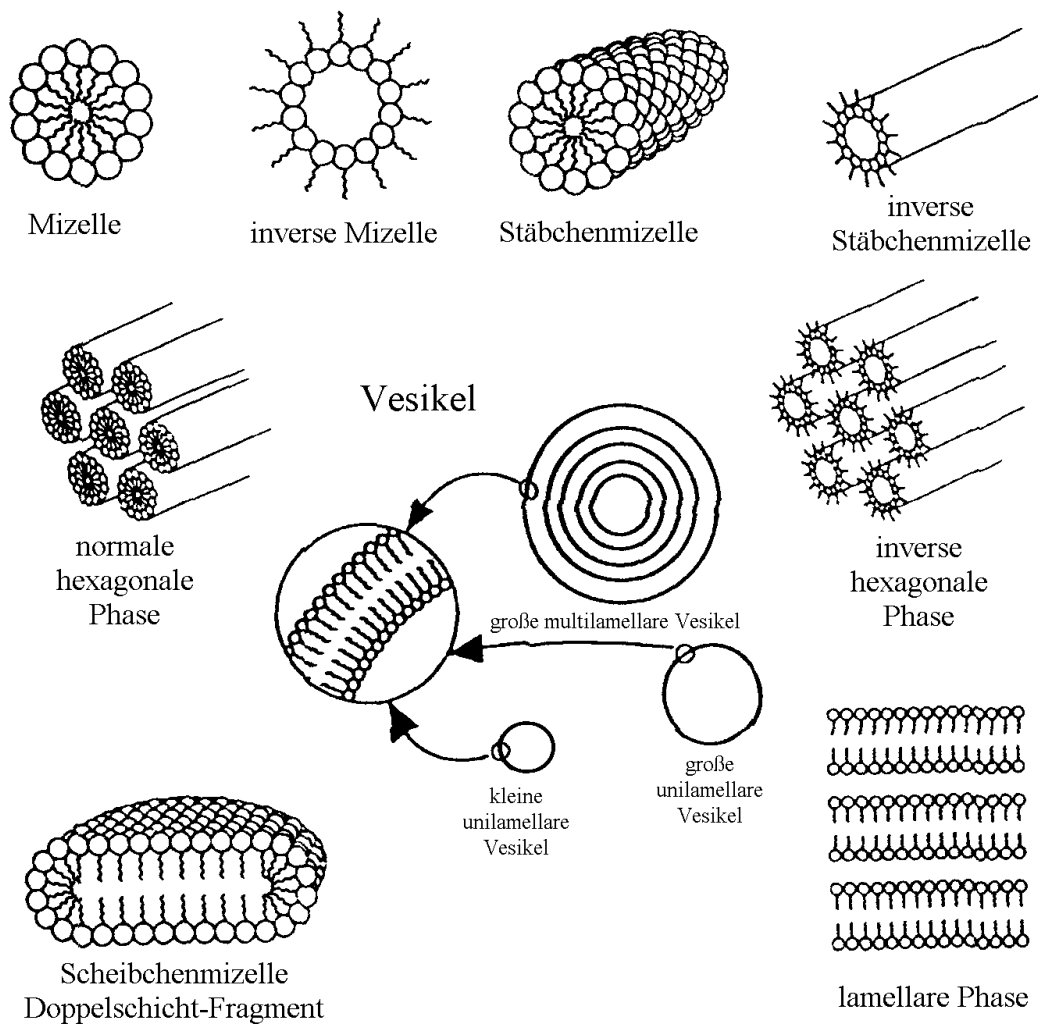


Abb. 1: Schematische Darstellung von einigen Aggregaten, die von Amphiphilen in Wasser gebildet werden.

Zur Bildung von Vesikeln aus Phospholipiden wurden eine Vielzahl von Herstellungsmöglichkeiten entwickelt. Liposome können einfach durch Ultraschallbehandlung^[5,6] oder durch Extrusion^[7] der wässrigen Phospholipiddispersionen hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit Liposome zu erhalten besteht darin, daß man das organische Lösungsmittel aus

tensidhaltigen Dispersionen dieses Lösungsmittels entfernt^[8]. Durch pH – Änderung können auch Vesikel in geeigneten Systemen auf chemischen Wege hergestellt werden^[9].

Zu beachten ist jedoch bei den Vesikelsystemen, die durch Aufwendung mechanischer Energie erzeugt wurden, daß es sich hierbei im allgemeinen nicht um Gleichgewichtsstrukturen handelt. Vielmehr sind diese Strukturen metastabil in Hinsicht auf ihre Umwandlung in lamellare Schichten.

Vesikelbildung in Tensidsystemen

Grundlage für das Verständnis der Bildung von Vesikeln in Tensidsystemen liefert der Packungsparameter nach Israelachvili^[10,11]. Dieser Packungsparameter P ist definiert als das Verhältnis von Volumen v des hydrophoben Teiles des Tensids zu dem Produkt aus Kopfgruppenplatzbedarf a und der Länge l des hydrophoben Teiles des Tensids:

$$P = \frac{v}{a \cdot l} \quad (1)$$

Durch diesen Packungsparameter ist nun die Form der Aggregate vorgegeben. Für Werte von P zwischen 0 und 0,33 liegen Kugelmizellen, für $0,33 < P < 0,5$ stäbchenförmige Mizellen und für $0,5 < P < 1$ werden Tensiddoppelschichten gebildet, welche bei $P = 1$ als perfekte planare Lamellen vorliegen. Bei Werten von $P > 1$ werden in umgekehrter Abfolge die entsprechenden inversen Aggregate gebildet. Zur Vesikelbildung muß also der Packungsparameter einen optimalen Wert einnehmen, so daß Tensiddoppelschichten gebildet werden.

Zur Herstellung von Vesikeln aus einkettigen Tensiden sind inzwischen eine Vielzahl von Systemen bekannt, bei welchen die Vesikelbildung durch einfache Mischung der einzelnen Komponenten erfolgt. Dabei wird der Packungsparameter so modifiziert, daß die Bildung von Tensiddoppelschichten in diesen Systemen favorisiert wird. Hinsichtlich der Bildung von Vesikeln wurde die Gruppe der doppelkettigen Tenside, z. B. Diäkyldimethylammonium Tenside, sehr intensiv untersucht^[12-18]. Diese Tenside aggregieren in wäßriger Lösung zu Tensiddoppelschichten, welche in verschieden aufgebauten Phasen vorliegen können. So findet man mit steigender Tensidkonzentration einen Übergang von kleinen unilamellaren Vesikeln hin zu großen multilamellaren Vesikeln. Bei sehr hoher Tensidkonzentration ist schließlich die Bildung von klassischen lamellaren Phasen mit gestapelten Tensiddoppelschichten zu beobachten.

Eine weitere Möglichkeit um vesikuläre Phasen zu erhalten, besteht in der Zugabe von Cotensiden zu einem Tensidsystem. Als Cotenside können zum Beispiel kurzkettige Alkohole^[19-24], semipolare Ester^[25,26] oder Monoglycerinether^[27,28] dienen. In allen diesen Systemen kann durch den Einsatz von Cotensiden der Packungsparameter definiert nach Israelachvili so verändert werden, daß es zur Bildung von Vesikeln kommt.

Auch ist es möglich, daß bei einkettigen kationischen Tensiden mit einer Sulfoniumkopfgruppe (z. B. ein Octadecylbis(hydroxyethyl)sulfonium Tensid) Vesikel vorliegen können^[29], ohne daß es den Zusatz weiterer Additive bedarf. Dieses ungewöhnliche Verhalten von einkettigen Tensiden ist hier möglich, durch den recht kleinen Kopfgruppenplatzbedarf der polaren Kopfgruppe und der hohen Polarisierbarkeit des Sulfonium – Kations.

Bei einkettigen Tensiden können des weiteren Vesikel entstehen, wenn die einfach geladenen Gegenionen durch mehrfach geladene Gegenionen ersetzt werden. Dies tritt vor allem bei der Verwendung von Ca^{2+} Ionen auf^[30].

Auch gelingt es vesikuläre Phasen zu erhalten, wenn man die Gegenionen durch große hydrophobe Gegenionen, sogenannte Hydrotrope ersetzt. Durch diese wird wiederum der Kopfgruppenplatzbedarf gesenkt, was schließlich zur Bildung von Vesikeln führt. Als Hydrotrope können dabei aromatische Gegenionen wie 5-Methylsalicylat^[31], 5-Ethylsalicylat^[32] oder Natrium-3-hydroxy-2-naphthoat^[33,34] verwendet werden. Vesikuläre Lösungen liegen vor allem bei äquimolarem Verhältnis von hydrophobem Gegenion zu kationischem Tensid vor.

Katanionische Tensidsysteme

Katanionische Tensidsysteme stellen eine bedeutende Tensidklasse dar, in welchen die Bildung von Vesikeln beobachtet werden kann. Seit der Entdeckung des ersten katanionischen Tensidsystems aus Octyltrimethylammonium-octansulfonat bzw. Decyltrimethylammonium-decansulfonat^[35] durch Scott et al. 1943, wurden eine Vielzahl weiterer katanionischer Tensidsysteme untersucht. Erste Untersuchungen an katanionischen Systemen in Lösung wurden an Alkylpyridinium-alkylsulfonaten durchgeführt^[36]. Dabei wurde jedoch die Bildung von Vesikeln noch nicht näher betrachtet. Die spontane Vesikelbildung wurde erstmals 1989 von Kaler et al. in Lösungen aus Alkyltrimethylammoniumtosylat und Natriumdodecylbenzolsulfonat beobachtet^[37]. Seitdem sind katanionische Tensidsysteme Bestandteil vieler Untersuchungen zur Beobachtung der spontanen Vesikelbildung durch einfaches Mischen der Tenside. Weitere Beispiele für katanionische Systeme mit Vesikelbildung sind Mischungen aus Natriumalkylbenzolsulfaten und Alkyltrimethylammoniumtosylaten^[38-40], Mischungen aus Alkyltrimethylammonium-

halogeniden und Natriumalkylsulfaten^[41-48] oder Mischungen aus Natriumalkylcarboxylaten und quaternären Alkylammoniumhalogeniden^[49], bzw. die salzfreien Systeme^[50-54] ohne die entsprechenden Gegenionen. Ein weiteres katanionisches System ohne Salz erhält man bei Mischungen von Alkylethoxysulfonsäuren mit Alkyldimethylaminoxiden^[55]. Neben diesen Mischungen bestehend aus jeweils einkettigen Tensiden sind auch Systeme mit Vesikelbildung bekannt, bei welchen ein zweikettiges kationisches Tensid wie Didodecyl-dimethylammoniumbromid mit dem einkettigen anionischen Tensid Natriumdodecylsulfat gemischt werden^[56]. Eine umfassende Übersicht des Phasenverhaltens von katanionischen Tensidsystemen liefern die Übersichtsartikel von Khan et al.^[57] und Tondre et al.^[58]. In letzterem Artikel werden katanionische Tensidsysteme in zwei unterschiedliche Kategorien, welche bei der Betrachtung dieser Tensidsystem äußerst wichtig ist, eingeteilt:

1. Mischungen aus kationischen und anionischen Tensiden, bei welchen die Gegenionen noch in der Lösung enthalten sind, und
2. Ionen – Paar Amphiphile (IPA) bei welchen die Gegenionen meist durch Ionentauscher entfernt wurden.

Die Aufteilung der katanionischen Systeme in diese beiden Gruppen ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn kein zusätzlicher Elektrolyt (z. B. Salz, Pufferlösung, etc.) zugegeben wurde.

In katanionischen Tensidmischungen findet man die vesikulären Phasen vorwiegend im Bereich der Äquimolarität des Mischungsverhältnisses von kationischen und anionischen Tensid. Mit steigender Gesamtkonzentration ist meist eine Änderung der Struktur der vesikulären Phase verbunden. Während bei niedriger Konzentration noch unilamellare Vesikel vorliegen, so nimmt neben der Größe der Vesikel auch die Schalgigkeit dieser zu, und führt schließlich zur Ausbildung großer multilamellarer Vesikel. Mit der Strukturänderung verbunden kann man auch eine Änderung der Doppelbrechung, von Strömungsdoppelbrechung hin zu Spannungsdoppelbrechung, bei der Betrachtung der Proben mit gekreuzten Polfiltern beobachten. Bei weiterer Konzentrationserhöhung ist es in diesen Systemen auch möglich in Phasengebiete zu gelangen, in welchen planare Lamellen ausgebildet werden.

Die mizellare Phase liegt in katanionischen Systemen bei Überschuß eines der beiden Tenside vor. Innerhalb dieser Phase sind aber auch verschiedene Aggregatformen möglich, so findet man neben Kugel- und Stäbchenmizellen^[59,60] auch scheibchenförmige Aggregate, sogenannte „Nanodisks“^[52,53].

Neben diesen Phasen findet man bei katanionischen Tensidsystemen häufig bei äquimolarer Zusammensetzung Präzipitatphasen^[33,34,61-67]. Dabei können die Kohlenwasserstoffketten der Tenside im fluiden oder im kristallinen Zustand vorliegen. Diesen Übergang kann man mit

Hilfe von DSC Messungen nachweisen. Der Existenzbereich der Präzipitate kann sich im Phasendiagramm bis hin zu sehr niedrigen Konzentrationen erstrecken. Daneben konnte in Mischungen von Alkyltriethylammonium Bromiden mit Natrium Alkylsulfonaten gezeigt werden, daß hier bei äquimolarer Zusammensetzung selbst bei hoher Konzentration bei Raumtemperatur kein Präzipitat gebildet wird^[68]. Dieses Verhalten ist recht erstaunlich zu vergleichbaren Systemen mit Alkyltrimethylammonium Bromiden, und läßt sich durch die größere Kopfgruppe des kationischen Tensides und der damit verbundenen schwächeren Wechselwirkung in der katanionischen Mischung erklären.

Kinetische Untersuchungen an Tensidsystemen

Die Dynamik der Mizellbildung wurde von Aniansson, Hoffmann, Zana, et al.^[69] durch kinetische Relaxations - Experimente geklärt. Dabei konnte gezeigt werden, daß Mizellen keine statischen Aggregate orientierter Tensidmoleküle, wie sie oft dargestellt werden, bilden. Vielmehr liegen Mizellen im dynamischen Gleichgewicht mit einzelnen Tensidmolekülen, welche ständig zwischen der Volumenphase und den Mizellen ausgetauscht werden. Zusätzlich desorganisieren ständig die Mizellen und werden kontinuierlich neu gebildet. Daher sind zwei Relaxationsprozesse mit mizellaren Lösungen verbunden (Abb. 2). Die Relaxationszeit τ_1 wurde dabei dem schnellen Austausch von Monomeren zwischen den Mizellen und der Volumenphase zugeordnet und liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Mikrosekunden. Der zweite Relaxationsprozeß kann der Bildung bzw. dem Auflösen der Mizellen zugeteilt werden, d. h. die Relaxationszeit τ_2 hängt mit der mittleren Lebensdauer einer Mizelle zusammen.

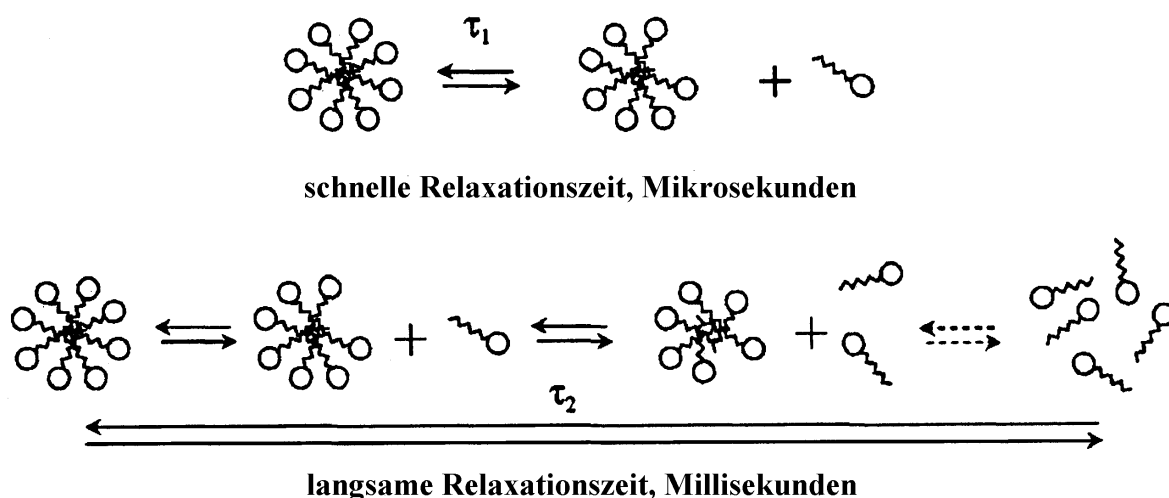


Abb. 2: Mechanismen für die zwei Relaxationszeiten, τ_1 und τ_2 , für eine Tensidlösung mit einer Konzentration oberhalb der cmc

Für die beiden Relaxationsprozesse leiteten Aniansson und Wall^[69] folgende Ausdrücke für die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 ab (auf die Ableitung soll hier nicht weiter eingegangen werden):

$$\text{Schneller Proze\ss:} \quad \frac{1}{t_1} = \frac{k^-}{s^2} \cdot \frac{k^-}{n} \cdot \frac{c_0 - cmc}{cmc} \quad (2)$$

$$\text{Langsamer Proze\ss:} \quad \frac{1}{t_2} = \frac{1}{R \cdot c_3} \cdot \frac{cmc + n^2 \cdot c_3}{cmc + s^2 \cdot c_3} \quad (3)$$

$$\text{mit } R = \frac{1}{k^- \cdot c_i} \quad \text{und} \quad c_3 = \frac{c_0 - cmc}{n}$$

Die verwendeten Symbole sind dabei wie folgt definiert:

- t_1 kurze Relaxationszeit
- t_2 lange Relaxationszeit
- k^+ Geschwindigkeitskonstante für den Einbau eines Monomeren in die Mizelle
- k^- Geschwindigkeitskonstante für den Austritt eines Monomeren aus der Mizelle
- n mittlere Aggregationszahl der Mizellen
- s Varianz der mizellaren Verteilungskurve
- c_0 Gesamtkonzentration an Tensid
- c_3 Konzentration der Mizellen
- c_i Konzentration der Mizellkeime
- i Aggregationszahl der Mizellkeime

Die Kenntnis der Mizellkinetik hat darüber hinaus eine große Bedeutung für technologische Prozesse^[70], wie zum Beispiel der Emulsionsbildung, der Benetzungszeit von Textilien, der Schaumbildung und dem Solubilisationsvermögen von mizellaren Lösungen.

Die Kinetik der Vesikelbildung in Tensidsystemen ist hingegen bisher nur wenig untersucht worden, auch existiert kein allgemeingültiger Mechanismus für diesen Prozeß.

Kinetische Messungen wurden bisher vor allem an Systemen aus Phospholipidvesikeln durchgeführt. Neben der Kinetik des Transports von Ionen durch die Vesikelmembranen^[71], wurde auch die Wechselwirkung von Phospholipidvesikeln mit Tensiden untersucht^[72]. Die Bildung von Vesikeln durch Verdünnung von Phospholipid-Lösungen mit Lösungen von Gallensäure Salzen wurde mit Hilfe von Streumethoden, wie Lichtstreuung^[73-75] und Neutronenkleinwinkelstreuung^[76,77] (SANS) beobachtet. Eine weitere Möglichkeit den Übergang von Mizellen zu Vesikel und umgekehrt zu studieren, besteht in der Möglichkeit Phospholipidvesikel mit Octylglucosid^[78,79] zu mischen und die Übergänge mit optischen Methoden zu verfolgen. Auch kann dieser Übergang an geeigneten Phospholipidvesikelsystemen temperaturabhängig induziert werden^[80]. Die Kinetik des Anwachsens und der

Fusion von Lecithin Vesikeln kann durch den Einbau von weiteren Phospholipiden^[81] oder hydrotrophen Molekülen^[82], wie z. B. Natrium Xylolsulfonat gesteuert werden. Die Kinetik dieses Prozesses kann mit Hilfe des Stopped Flow Experimentes mit optischer Detektion verfolgt werden. Die Auflösung von Liposomen kann direkt mit der dark-field Mikroskopie in Echtzeit verfolgt werden. Für diesen Vorgang können verschiedene Prozesse durch Zugabe von Tensid^[83] oder Protein^[84] zu Liposomen mit Radien im μm -Bereich direkt beobachtet werden. So kann der Auflösungsprozeß der Vesikel infolge eines kontinuierlichen Schrumpfungsprozesses erfolgen oder durch Öffnung der Vesikelmembran und anschließender Solubilisation des liposomalen Fragmentes. Des weiteren wurde auch das explosionsartige Aufplatzen der Liposome beobachtet. Die Solubilisation von unilamellaren Lecithin - Vesikeln zu Mizellen durch die Zugabe von Alkylsulfaten wurde auch direkt durch cryo - TEM - Abbildungen nachgewiesen^[85].

Für kinetische Untersuchungen des Überganges von Stäbchen zu Vesikeln in Lösung eignen sich auch besonders Polymer Systeme, z. B. Diblockcopolymere vom Typ Polystyrol-b-Polyacrylsäure^[86]. Diese amphiphilen Polymere können in Lösung auch alle von Tensiden her bekannten Aggregatformen einnehmen. Der Übergang von Stäbchen zu Vesikeln wurde durch einen Konzentrationssprung an Wasser nahe der Phasengrenze induziert. Die Morphologie der Aggregate kann mit Hilfe von TEM – Aufnahmen dargestellt werden. Kinetische Parameter werden durch die zeitabhängige Messung der Trübung erhalten. Dabei zeigte sich, daß der Übergang infolge eines Zwei-Stufen Mechanismus abläuft. Die erste Stufe stellt den Übergang der stäbchenförmigen Aggregate zu flachen Scheibchen oder Lamellen endlicher Größe dar, im zweiten Schritt findet dann die Umlagerung der Lamelle zu geschlossenen Vesikeln statt.

Die Kinetik der Vesikelbildung an reinen Tensidsystemen hingegen wurde bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht und es existiert bisher auch kein allgemein gültiger Mechanismus für den Übergang von Mizellen zu Vesikeln.

Eine Möglichkeit, um von der L_1 -Phase in die vesikuläre Phase zu gelangen, besteht darin, daß eine mizellare Tensidlösung eines Gemisches aus Hydrotrop und nichtionischem Tensid mit Wasser verdünnt wird^[87,88]. Dies kann zur Untersuchung der Kinetik mit Hilfe des Stopped Flow Experimentes erfolgen. Zur Detektion wird dabei die Änderung der Lichtstreuung verfolgt. Die Ergebnisse zeigten, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel stark vom Verhältnis von Tensid zu Hydrotrop abhängt und nahezu unabhängig von der Gesamtkonzentration bei konstantem Mischungsverhältnis ist. Die Ergebnisse wurden so

interpretiert, daß die Bildung und das Wachstum der Vesikel durch schrittweise Addition von Monomeren an bereits bestehende Aggregate (mizellare Vesikelvorstufen) erfolgt.

Der Übergang von Mizellen zu Vesikeln kann auch bei zweikettigen Tensiden (Natrium-tridecylbenzolsulfat) durch Änderung der Ionenstärke der Lösung durch Zugabe von Elektrolyt erreicht werden^[89,90]. Hier wurde eine starke Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel von der Salzkonzentration gefunden. Als Intermediate wurden für die Bildung stäbchenförmige oder vielmehr scheibchenförmige Aggregate vorgeschlagen. Die Triebkraft für die Vesikelbildung liegt in der hohen freien Energie der Ränder der Intermediate. Um die freie Energie des Systems zu minimieren, zeigen die Intermediate eine starke Tendenz zur Aggregation zu Vesikeln. Auch wurde an diesen Systemen die Auflösung der Vesikel untersucht. Die Änderung der Aggregatform wird bei dieser Vorgehensweise durch eine erhebliche Störung des Systems erreicht, so daß die Intermediate während der Bildung und der Auflösung der Vesikel nicht notwendigerweise die selbe Struktur haben müssen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Vesikelbildung häufig in katanionischen Tensidsystemen zu beobachten. Daher ist es nun interessant auch die Kinetik des Überganges von Mizellen zu Vesikeln an diesen Systemen zu untersuchen. Bisher wurde dies nur an den Systemen aus Natrium Alkylsulfaten und Alkyltrimethylammonium Bromiden durchgeführt^[91,92]. Um die Kinetik des Phasenüberganges zu bestimmen, kann wiederum das Stopped Flow Experiment mit Detektion der Lichtstreuung verwendet werden. Der Vorteil an den katanionischen Systemen liegt darin, daß man hier zwei mizellare Tensidlösungen miteinander mischen kann um in die Vesikelphase zu gelangen. In den oben beschriebenen Systemen wurde der Übergang von Mizellen zu Vesikel immer nur auf indirektem Weg erreicht, so zum Beispiel durch Verdünnung mit Wasser oder durch Änderung des Salzgehaltes. Der Übergang zu Vesikeln kann durch Lichtstreuung und die Änderung der Trübung verfolgt werden. Die untersuchten katanionischen Systeme zeigen, daß abhängig vom System der Übergang zu Mischmizellen und Vesikelvorstufen bereits während der Totzeit der Apparatur stattfinden kann. Im weiteren zeitlichen Verlauf ändert sich dann die Größe und die Größenverteilung der Vesikel. Diese Änderungen können von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden erfolgen. Die recht lange Zeitskala im System Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumoktylsulfat (SOS) ermöglicht auch den Einsatz von cryo - TEM zur Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Vesikel^[92]. Mit dieser Methode konnten auch die scheibchenförmigen Aggregate als Vesikelvorstufe direkt abgebildet und nachgewiesen werden.

Problemstellung

In dieser Arbeit sollen, ausgehend vom Phasenverhalten der kationischen Tensidmischungen und dem Temperaturverhalten der vesikulären Phasen, Untersuchungen zur Kinetik der Vesikelbildung durchgeführt werden. Im Rahmen von Stopped Flow Experimenten ist es möglich, die Kinetik mit einer Zeitauflösung im Millisekundenbereich zu untersuchen. Durch die Kombination von verschiedenen Detektionsmethoden, wie Leitfähigkeit, Trübung und Streumethoden, soll ein möglichst umfassendes Verständnis zur Kinetik der Vesikelbildung erhalten werden. Ferner soll durch die Untersuchung verschiedener Systeme der Einfluß z. B. der Tensidkettenlänge, des Salzgehaltes oder der Aufladung verifiziert werden. Ein Hauptaugenmerk liegt auf dem Vergleich der Mischungen aus kationischen und anionischen Tensiden, bei welchen die Gegenionen noch in der Lösung enthalten sind, und Ionen – Paar Amphiphilen (IPA), bei welchen die Gegenionen durch Ionentauscher entfernt wurden.

Auf die Herstellungsbedingungen, insbesondere den Einfluß von Scherkräften, soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Es sei jedoch an dieser Stelle erwähnt, daß gerade Schereffekte einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung von lamellaren und vesikulären Strukturen haben^[34,54-56,94-96]. In vorangegangenen Arbeiten konnte anhand eines speziellen Systems gezeigt werden, daß es zur Bildung von klassischen lamellaren Phasen kommt, wenn während der Präparation der Proben vollständig auf Scherung verzichtet wurde. Um dies zu realisieren, wurde ein organischer Ester hydrolysiert. Die während der Hydrolyse freigesetzte Säure ist in der Lage ein zwitterionisches Tensid in ein kationisches Tensid zu überführen. Somit können Phasenübergänge untersucht werden, ohne daß ein Einfluß von Scherkräften zu verzeichnen ist. Die gebildeten lamellaren Phasen lassen sich einfach durch Scherung wiederum in vesikuläre Phasen überführen.

Bei der Vesikelbildung im Zuge der Untersuchungen mit der Stopped Flow Methode treten jedoch sehr wohl hohe Scherkräfte beim Mischen der beiden Ausgangslösungen im Rahmen der Totzeit der Apparatur auf. Während der Messung dagegen bleibt die zu untersuchende Mischung in Ruhe und es wirken keine Scherkräfte. Die weitere Evolution der Morphologie der Phasen kann also hier auch ohne Scherung beobachtet werden.

2. Meßmethoden und deren theoretische Grundlagen

2.1 Oberflächenspannung

Amphiphile Stoffe (hier im speziellen Tenside) lagern sich an der Grenzfläche von Wasser und Luft an und verringern dadurch die Oberflächenspannung des Wassers, was sich nach Gibbs^[97] folgendermaßen beschreiben läßt:

$$dS = - RT \sum_i \Gamma_i \cdot d \ln a_i \quad (4)$$

S Oberflächenspannung

Γ_i Oberflächenkonzentration der i-ten Komponente

a_i Aktivität der i-ten Komponente in der Volumenphase

Enthält das System nur eine nichtionische bzw. zwitterionische Komponente so vereinfacht sich Gl. 4 zu:

$$dS = - RT \cdot \Gamma \cdot d \ln a \quad (5)$$

Aus einer halblogarithmischen Auftragung von σ gegen die Konzentration kann am Knickpunkt der Kurve die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bestimmt werden.

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden an einem Ringtensiometer durchgeführt. Dieses arbeitet nach der Methode von de Noüy^[98]. Das Prinzip beruht auf der Messung der Kraft, die benötigt wird, um mit einem Ring eine Flüssigkeitslamelle aus einer Lösung herauszuziehen. Die Lamelle wird dabei soweit herausgezogen, bis die Kraft maximal ist. Die erhaltenen Werte für die Oberflächenspannung müssen noch korrigiert werden, da zusätzlich zu Oberflächenspannung auch noch das hydrostatische Gewicht der Flüssigkeitsmenge einen Beitrag zur Kraft liefert. Die Korrektur wird nach der Methode von Harkins und Jordan^[99] vorgenommen, so daß gilt:

$$S = \frac{K_{\max} \cdot f}{2 U} \quad (6)$$

mit $U \equiv$ Ringumfang

und $f \equiv$ Korrekturfaktor nach Harkins – Jordan.

Gemessen wurde an einem automatischen Tensiometer TE1C der Firma Lauda. Es wurden Standardmessungen von den verschiedenen Lösungen durchgeführt, wobei nach mehreren Messungen immer eine Standardabweichung von 0,1 mN/m erreicht wurde.

2.2 Viskosität und Rheologie

Das Fließverhalten kolloidaler Systeme wird fundamental durch die Art der vorliegenden Aggregate bestimmt. Der einfachste Fall ist durch das Vorhandensein von kugelförmigen Teilchen gegeben. Für diese Systeme mit nicht allzu hoher Konzentration (Volumenbruch der suspendierten Teilchen $< 0,02$) läßt sich die Viskosität nach der von Einstein hergeleiteten Viskositätsgleichung^[100] berechnen:

$$h_{rel} = \frac{h}{h_0} = 2,5 \cdot \Phi + 1 \quad (7)$$

η_{rel} relative Viskosität

η Viskosität der Lösung

η_0 Viskosität des Lösungsmittels

Φ Volumenbruch der suspendierten Lösung

Die Viskosität ist somit nur vom Volumenbruch der dispergierten Phase abhängig. Bei höheren Konzentrationen treten Wechselwirkungen auf. Dies wird durch die Einführung der Virialkoeffizienten A, B,... berücksichtigt:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \Phi + A \Phi^2 + B \Phi^3 + \quad (8)$$

Nähert sich der Volumenbruch dem einer dichten Packung, so ist die Einsteingleichung (Gl.7) nicht mehr gültig. Die Viskosität steigt stark an, wenn das System die maximale Packungsdichte erreicht. Bei Kenntnis des maximalen Volumenbruchs liefert die Dougherty-Krieger-Formel^[101,102] einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Volumenbruch Φ_m :

$$h_{rel} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2,5\Phi_m} \quad (9)$$

Für ideal viskoses Verhalten von Flüssigkeiten gilt das Newton'sche Gesetz:

$$P_{21} = \mathbf{h} \cdot \dot{\mathbf{g}}_{21} \quad (10)$$

P_{21} Schubspannung

η Viskosität

$\dot{\mathbf{g}}_{21}$ Schergeschwindigkeit

Häufig jedoch zeigen kolloide Systeme aufgrund ihrer komplexen Struktur schon bei geringen Konzentrationen Abweichungen vom Newton'schen Verhalten. Dazu gehören Systeme, deren Viskosität sich mit der Zeit ändert, z.B. thixotrope und rheopexe Flüssigkeiten. Somit muß man von einem komplexen Ansatz für die Viskosität und den Schubmodul G für eine oszillierende Messung ausgehen:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + i \cdot \eta''(\omega) \quad (11)$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \quad (12)$$

Für viskoelastische Flüssigkeiten gilt häufig das Maxwell – Modell. Schaltet man eine Feder und ein Reibungselement in Reihe erhält man das Maxwell – Element, für das folgende Differentialgleichung gilt:

$$\dot{P}_{21} + \frac{P_{21}}{\tau} = G^0 \cdot \dot{\gamma} \quad (13)$$

P_{21} Schubspannung

τ Relaxationszeit

γ Deformation

G^0 Ruheschubmodul

Vergleicht man die Lösung der Differentialgleichung mit Gl. 12 so erhält man für den Realteil G' und den Imaginärteil G'' des komplexen Schubmoduls, sowie für die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ folgende Frequenzabhängigkeit:

$$G' = G^0 \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad G'' = G^0 \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad |\eta^*| = \frac{\tau \cdot G^0}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}} \quad (14)$$

In den Rheogrammen wurde immer der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ doppelt logarithmisch gegen die Frequenz ω aufgetragen. Für hohe Frequenzen ω läuft G' gegen den Ruheschubmodul G^0 und die Probe verhält sich wie ein rein elastischer Körper. Aus dem Schnittpunkt vom Speichermodul G' mit dem Verlustmodul G'' läßt sich direkt die Strukturrelaxationszeit τ berechnen. Für $\omega\tau \ll 1$ erhält man für den Speichermodul G' eine Gerade mit Steigung +2 und für den Verlustmodul G'' eine Gerade mit Steigung +1. Bei hohen Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$) sinkt der Verlustmodul G'' mit der Geradensteigung von -1. Bei sehr kleinen Frequenzen läuft die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ in ein Plateau. Der Plateauwert entspricht der Nullviskosität η^0 .

Proben mit niedriger Viskosität (<100 mPas) wurden an einem automatischen Kapillarviskosimeter OCR-D der Firma Paar gemessen. Dieses liefert η' und η'' als Funktion der Schergeschwindigkeit bei konstanter Frequenz (2 Hz). Die Viskosität erhält man schließlich nach Gl. 8 für eine Extrapolation von η' und η'' auf Schergeschwindigkeit null.

Viskoelastische Proben mit einer höheren Viskosität (> 100 mPas) wurde mit einem Rheometer CS der Firma Bohlin untersucht. Für die Messungen stand eine Kegel – Platte - oder eine Doppelspalt - Meßgeometrie zu Verfügung. Die oszillierenden Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 10^{-3} bis 10 Hz durchgeführt. Alle Messungen der Viskosität wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

2.3 Leitfähigkeit

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen kann die Änderung der Konzentration dissoziierter Spezies untersucht werden. Darüber hinaus stellt die Leitfähigkeit bei Lösungen ionischer Tenside eine geeignete Methode dar, um die Aggregat- und Strukturbildung zu verfolgen. Die Leitfähigkeit L ist dabei als reziproker Wert des Ohmschen Widerstandes R der Lösung definiert. Anstatt der Leitfähigkeit L wurde in dieser Arbeit immer die spezifische Leitfähigkeit κ angegeben. Für diese gilt:

$$\kappa = \frac{d}{A} \cdot L = C \cdot L \quad (15)$$

mit $d \equiv$ Elektrodenabstand, $A \equiv$ Elektrodenfläche und $C \equiv$ Zellkonstante.

Die Zellkonstante C ist für die Meßzelle eine charakteristische Größe und kann durch Eichung mit einer KCl - Lösung bekannter Konzentration bestimmt werden.

Die spezifische Leitfähigkeit ist aber auch von der Konzentration der jeweiligen Ionensorte i abhängig. Dafür wird die molare Äquivalentfähigkeit Λ eingeführt:

$$\kappa = \sum_i \Lambda_i \cdot c_i \quad (16)$$

Diese hängt wiederum von der Ladungszahl z_i und von der Beweglichkeit u_i der entsprechenden Ionen ab:

$$\Lambda_i = u_i \cdot z_i^2 \cdot e_0^2 \cdot N_A \quad (17)$$

mit $e_0 \equiv$ Elementarladung und $N_A \equiv$ Avogadro-Konstante.

Bei Lösungen ionischer Tenside sind Gegenionen in den Proben enthalten, welche mit den Kopfgruppen der Tenside mitunter nur schwach assoziiert sind. Im Zuge der Bildung von Mizellen kommt es nun zu einer stärkeren Assoziation der Gegenionen. Bei Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen die Konzentration an Tensid erhält man bei der cmc einen Knickpunkt der Kurve. Oberhalb der cmc zeigt die Leitfähigkeit eine größere Steigung, als unterhalb der cmc. Somit kann man aus Leitfähigkeitsmessungen den Assoziationsgrad α der Gegenionen bestimmen.

Darüber hinaus ist es auch möglich andere Phasen- und Strukturumwandlungen in Tensidlösungen mit Hilfe der Leitfähigkeit zu verfolgen. Die Leitfähigkeit von Tensidlösungen wird nämlich nicht nur durch die Art und die Konzentration der in der Lösung enthaltenen Ionen bestimmt, sondern auch durch Geometrie der vorliegenden Aggregate. Bei mizellaren L_1 – Phasen liegt stets eine recht hohe Leitfähigkeit vor. Geht man nun zu einer lamellaren Phase über, so weist diese eine geringere Leitfähigkeit auf, da durch die gebildeten Tensiddoppelschichten der Transport der Ionen in der Lösung behindert wird. Bei vesikulären Phasen ist ein Teil der Ionen im Inneren der Vesikel eingeschlossen, welche nur wenig zum Ladungstransport beitragen können. Entscheidend für die Leitfähigkeit in diesen Proben ist natürlich die Durchlässigkeit der Tensiddoppelschichten für Ionen. Somit kann man Leitfähigkeitsmessungen auch dazu verwenden, um die Permeabilität von Tensidmembranen zu untersuchen.

2.4 Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Mit Hilfe der Wärmeflußkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) können Phasenübergänge eines Systems untersucht werden, da diese direkt mit der Änderung charakteristischer Systemsgrößen wie Enthalpie, Entropie oder spezifische Wärmekapazität

verbunden sind^[103,104]. Bei der DSC handelt es sich um eine isotherme Meßmethode, d. h. die Temperatur von Meßzelle und Referenzzelle wird beim Heiz- bzw. Kühlvorgang gleich gehalten und dabei wird die dafür nötige Heizleistung registriert. Aus der Auftragung der auftretenden Energieunterschiede gegen die Temperatur lassen sich qualitative und quantitative Rückschlüsse auf Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung machen.

Bei der zeitabhängigen Messung von dH / dt bei konstanter Heizrate erhält man dann bei der Temperatur einer Phasenumwandlung erster Ordnung einen Peak, dessen Integral gleich der Übergangsenthalpie ΔH ist.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{Probe}} - \Delta H_{\text{Referenz}} = \int \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (18)$$

Für die Messung der Wärmeflußkalorimetrie wurde eine Micro-DSC-Apparatur der Firma Setaram (Lyon, Frankreich) eingesetzt. Mit Hilfe dieser Apparatur sind Untersuchungen in einem Temperaturbereich von -20 bis $+120$ °C möglich. Als Heiz- bzw. Kühlraten kann man maximal 1 °C/min wählen, dabei beträgt die Registrierempfindlichkeit 1 μ W. Das Probenvolumen betrug $0,8$ ml. Bei den untersuchten Systeme dieser Arbeit handelte es sich um wässrige Lösungen, daher wurde als Referenz eine Probenzelle mit der entsprechenden Menge an destillierten Wasser verwendet.

2.5 Mikroskopische Methoden

2.5.1 Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung von kolloidalen Systemen mit anisotropen Strukturen, die eine Vorzugsrichtung besitzen, kann man am einfachsten gekreuzte Polarisatoren einsetzen. Der erste Polarisator dient dabei zur linearen Polarisierung des unpolarisierten Lichtes. Bei Durchgang durch ein optisch anisotropes Medium bewegen sich die Wellenzugkomponente parallel und senkrecht zur optischen Achse des anisotropen Mediums mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fort. Dadurch kommt es zur Phasenverschiebung zwischen den beiden Wellenzugkomponenten. Diese Phasenverschiebung δ ist gegeben durch:

$$d = \frac{2p}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot l \quad (19)$$

mit $\lambda \equiv$ Wellenlänge des Lichtes, $\Delta n \equiv$ Doppelbrechung und $l \equiv$ Dicke des optisch anisotropen Mediums.

Aufgrund dieser Phasenverschiebung δ ist das ursprünglich linear polarisierte Licht nach Durchtritt durch das optisch anisotrope Medium elliptisch polarisiert und kann durch den zweiten Polarisator nicht mehr vollständig ausgelöscht werden.

Für die Polarisationsmikroskopie kann somit ein gewöhnliche Lichtmikroskop ausgestattet mit zwei Polarisatoren verwendet werden. Dabei ist maximal eine 2000fache Vergrößerung möglich. Aus den erhaltenen Texturen der Doppelbrechung der kolloidalen Lösungen lassen sich Rückschlüsse auf die in ihnen gebildeten Strukturen ziehen^[105]. Wenn man noch zusätzlich ein λ -Blatt in den Strahlengang einbringt, kann man so das Vorzeichen der Doppelbrechung, d.h. die unterschiedliche Oerintierungsrichtung bestimmen. Bereiche positiver Doppelbrechung erscheinen dabei blau, während Bereiche negativer Doppelbrechung gelb wirken.

2.5.2 Differentielle Interferenzkontrastmikroskopie^[106]

Bei der Differentiellen Interferenzkontrastmikroskopie (DIC) werden in ein Polarisationsmikroskop noch zusätzlich zwei Wollastonprisma eingebaut, eines in der vorderen Brennebene des Kondensors und das zweite in der hinteren Brennweite des Objektivs (Abb. 3).

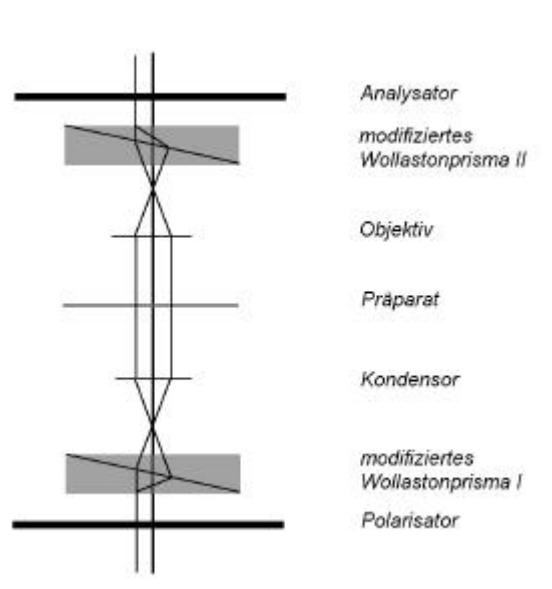


Abb. 3: Schematische Darstellung des Strahlengangs beim differentiellen Interferenzkontrast

Ein Wollastonprisma besteht aus zwei verkitteten Kalkspatkeilen. An der Kittfläche wird der, durch den Polarisator linear polarisierte Lichtstrahl in zwei senkrecht aufeinander stehende Wellen (Teilstrahlen) gespalten. Der Kondensor richtet diese parallel zueinander aus und diese, etwas voneinander entfernten Wellenzüge durchstrahlen dann die zu untersuchende

Probe. Aufgrund ihrer Distanz zueinander durchdringen sie das Objekt an Stellen mit unterschiedlicher Dicke und unterschiedlichem Brechungseigenschaften. Somit kommt es zu einer Phasenverschiebung und die beiden Teilstrahlen erhalten einen Gangunterschied. Nachdem sie das Objektiv durchstrahlt haben, werden sie durch das zweite Wollastonprisma wieder vereint und treffen so auf den Analysator, wo es zur Interferenz kommt. Bei starken Unterschieden in der Phasenverschiebung, die abhängig vom Präparat ist, entwickelt sich ein optimaler Interferenzkontrast. Das Interferenzkontrastbild erscheint als plastisches Relief. Dieses dreidimensionale Bild entsteht dadurch, daß Dichteunterschiede im Präparat in Höhenunterschiede im Bild transformiert werden. Durch Drehung des Polarisators oder durch verschiedene Einstellungen des zweiten Wollastonprismas läßt sich der erzielte Hell-Dunkel-Kontrast noch steigern oder abschwächen.

Sowohl die Polarisations- als auch die differentielle Interferenzkontrastmikroskopie wurde mit einem Mikroskop Leica DMRX der Firma Leica bei 100facher oder 200facher Vergrößerung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufnahmen der Texturen erfolgte mit einer Digitalkamera der Firma Nikon.

2.5.3 Elektronenmikroskopie

Um eine größere mikroskopische Auflösung zu erhalten, jenseits der Lichtmikroskopie, muß zu kürzerwelliger Strahlung übergegangen werden. Dies kann mit Hilfe der Elektronenmikroskopie^[34,107] (in diesem Fall der Transmissionselektronenmikroskopie) erreicht werden. Aufgrund der Untersuchung im Vakuum können die Proben der wäßrigen Tensidphasen nicht mehr direkt betrachtet werden, sondern müssen speziell präpariert werden. Zur Betrachtung kolloidaler Tensidsysteme sind insbesondere zwei Techniken, die Gefrierbruch- und die Kryo-Technik geeignet.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen wurde die Gefrierbruchtechnik angewandt und die Proben transmissionselektronenmikroskopisch betrachtet (Freeze Fracture TEM).

In Abb. 4 sind die einzelnen Präparationsschritte der Gefrierbruchtechnik dargestellt. Zunächst wird im ersten Schritt ein Tropfen der zu untersuchenden Probe auf einen Kupferträger gebracht und mit einem zweitem bedeckt. Die Fixierung der Probe erfolgt nun durch schnelles Einfrieren (Kryofixierung), wobei als Kryogen flüssiges Ethan oder Propan verwendet wird. Die Abkühlraten müssen beim Einfrieren besonders hoch sein, damit es nicht zur Bildung von Eiskristallen kommt, welche die Struktur der untersuchten Probe verändern

und zu Einfrierartefakten führen würde. Anschließend wird die Probe im Hochvakuum bei einer Temperatur von $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebrochen (Doppelbruchtechnik). Als nächster Schritt kann nun die Probe geätzt werden. Dabei wird Eis kontrolliert absublimiert und somit können interessante Details der Probe freigelegt werden.

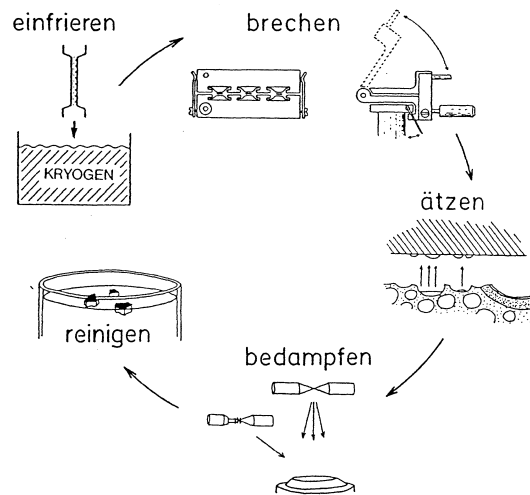


Abb. 4: Schematische Darstellung der einzelnen Präparationsschritte nach der Gefrierbruchtechnik

Im vierten Schritt wird die Probe mit Platin und Kohlenstoff bedampft. Dadurch erhält man einen stabilen Abdruck der Probe und erzeugt einen Streukontrast. Im letzten Schritt werden die so hergestellten Replicas von den Kupferträgern abgelöst, gereinigt und auf ein trägernetz aufgebracht.

Zur Präparation der Proben wurde eine Gefrierbruchanlage BAF 400 von Balzers (Liechtenstein) verwendet. Die Untersuchung der Replica erfolgte in einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma Zeiss (Oberkochen).

2.6 Dynamische Lichtstreuung^[108-111]

Die statische Lichtstreuung untersucht die Streuintensitäten im zeitlichen Mittel. Durch die Brown'sche Molekularbewegung der Teilchen kommt es zu statistischen Schwankungen des Streulichtes. Die Streuintensität bleibt deshalb nicht konstant, sondern schwankt zeitlich um einen Mittelwert. Diese Schwankungen werden bei der dynamischen Lichtstreuung durch die Korrelationsfunktion $G(t)$ beschrieben:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t+t) dt \quad (20)$$

Ist $t = 0$, so ergibt sich $G(t = 0) = \langle I(t)^2 \rangle$. Für den Grenzfall $t \rightarrow \infty$ gilt $G(t) = \langle I \rangle^2 = I_0^2$.

Die Korrelationsfunktion der Intensität steht mit dem Translationsdiffusionskoeffizienten D_0 in folgendem Zusammenhang.

$$G(t) = I_0^2 \cdot [1 + A \cdot \exp(-2 \cdot D_0 \cdot q^2 \cdot t)] \quad (21)$$

Hierbei ist A ein Amplitudenfaktor und q der Streuvektor, gegeben durch

$$q = \frac{4\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}}{I_0} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (22)$$

mit $\lambda_0 \equiv$ Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes und $n \equiv$ Brechungsindex des Lösungsmittels.

Die Korrelationsfunktion wird zu $\ln\left(\frac{I}{I_0} - 1\right) = -2 \cdot D_0 \cdot q^2 \cdot t$ umgeformt und die Auftragung

von $\ln\left(\frac{I}{I_0} - 1\right)$ gegen t liefert eine Gerade mit $f(x) = a + b \cdot x$, wobei die Steigung

$b = -2 \cdot D_0 \cdot q^2$ ist. Diese wird durch lineare Regression bestimmt und daraus läßt sich D_0 berechnen.

Nach der Stokes-Einstein Beziehung (für Kugeln) ist der Diffusionskoeffizient D_0 mit dem hydrodynamischen Radius r_h verknüpft:

$$r_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{h} \cdot D_0} \quad (23)$$

mit $k_B \equiv$ Boltzmannkonstante, $T \equiv$ Temperatur und $\mathbf{h} \equiv$ Viskosität des Lösungsmittels

Der beobachtete Diffusionskoeffizient D_0 ist jedoch für reale, wechselwirkende Systeme nicht einfach nur eine Konstante, welche die Größe der diffundierenden Teilchen beschreibt. In Wirklichkeit ist D winkelabhängig, d. h. eine Funktion von q , wobei diese Winkelabhängigkeit von den Wechselwirkungen im betrachteten System herrührt. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}(q)$ wird dabei von hydrodynamischen Interaktionen, beschrieben durch die hydrodynamische Funktion $H(q)$, und vom Strukturfaktor $S(q)$ beeinflusst.

$$D_{\text{eff}}(q) = D_0 \cdot \frac{H(q)}{S(q)} \quad (24)$$

Man erhält für D_{eff} im Grenzfall kleiner q – Werte ($q \rightarrow 0$) den kollektiven Diffusionskoeffizienten, während sich für den Fall sehr großer q – Werte ($q \rightarrow \infty$) der Selbstdiffusionskoeffizient ergibt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verrichteten Messungen wurden an einem Goniometer der Firma Brookhaven Instruments (New York, USA) bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Ein He / Ne – Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm diente als Lichtquelle. Die Korrelationsfunktion wurde mit einem BI 9000 AT V6.03d Advanced Digital Correlator von Brookhaven Instruments aufgenommen.

2.7 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)^[112-114]

Die Kleinwinkelröntgenstreuung (Small Angle X-ray Scattering) stellt eine, zu den mikroskopischen Methoden komplementäre Möglichkeit dar, um kleine Strukturen zu charakterisieren. Mit Hilfe dieses Experimentes kann man Informationen zu Teilchenformen, Partikelgrößen, Kristallinität und Domänenabständen erhalten. Bei der Röntgenstreuung ist die Elektronendichteverteilung der Probensubstanz die entscheidende Größe, diese tritt bei den untersuchten Tensidsystemen zwischen dem Lösungsmittel und den Tensidaggregaten auf. Im Gegensatz dazu ist bei der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), die Differenz der Streulängendichte entscheidend. Daher entsprechen die Grundlagen der Röntgenstreuung weitgehend den bei der Neutronenstreuung geltenden Gesetzmäßigkeiten. Bezüglich weiterer Grundlagen der Röntgenstreuung sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur^[112-114] verwiesen. Die zur Auswertung der erhaltenen Meßergebnisse notwendigen Formeln sind bei der Diskussion der Ergebnisse in den jeweiligen Kapiteln angegeben und erläutert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten SAXS – Messungen wurden an der Beamline ID02 des ESRF in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Der schematische Aufbau dieser Beamline ist in Abb. 5 dargestellt. Bei dieser Apparatur ist ein hoher Fluß an stark monochromatischer Photonen gewährleistet. Die Experimente werden üblicherweise bei einer Wellenlänge von 0,1 nm durchgeführt, es ist aber ein Wellenlängenbereich von 0.073 nm bis 0.155 nm zugänglich. Als Detektor diente zur Aufnahme der Streuintensitäten eine spezielle CCD Kamera, welche eine zeitliche Auflösung unter 100 Millisekunden ermöglichte.

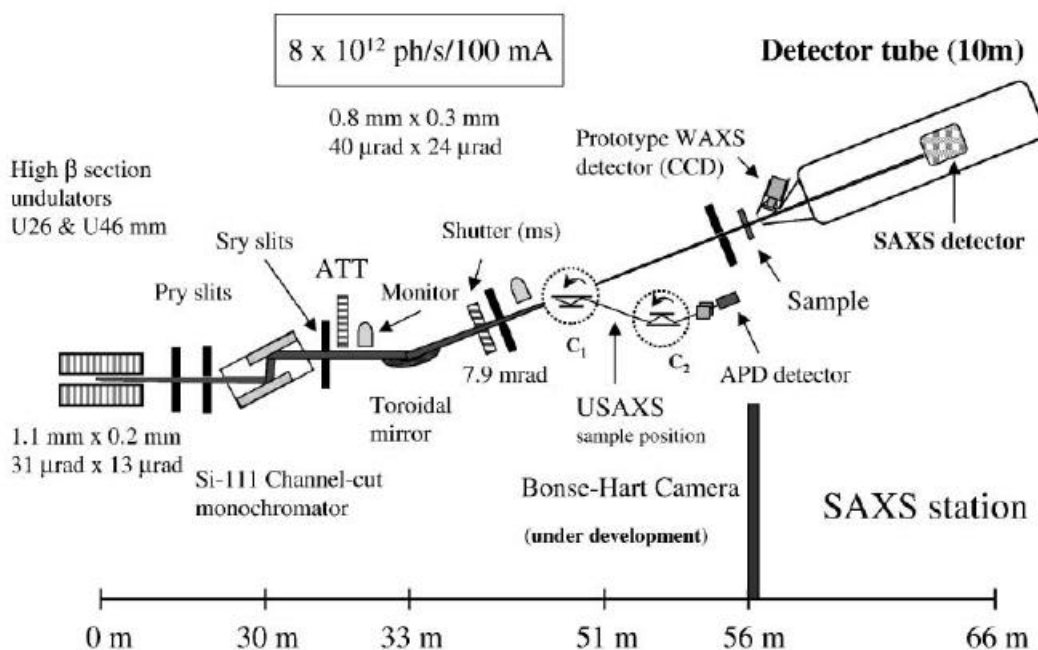


Abb. 5: Schematische Darstellung der high brilliance beamline (ID02) des European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) ([115])

2.8 Stopped Flow Methode

Bei der Messung von hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben sich experimentelle Probleme, da sich das Reaktionsgleichgewicht häufig schon während der Mischzeit der Reaktanden einstellt. Der Versuch, die Mischung zweier Lösungen optimal zu gestalten - und damit die Mischzeit zu minimieren, führte zur Entwicklung der sogenannten Strömungsmethoden. Dabei werden spezielle Mischkammern verwendet, in welchen die Reaktanden strömend gemischt werden. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und geeigneter Wahl der Dimensionen der Messapparatur lassen sich schnelle Reaktionen mit Halbwertszeiten im Millisekundenbereich untersuchen. Besondere Bedeutung kommt dabei den Verfahren zu, die mit abgestoppter Strömung arbeiten, den sogenannten „stopped flow“ Verfahren. In Abb. 6 ist der schematische Aufbau einer solchen Apparatur dargestellt. Die beiden Ausgangslösungen werden mit einer hohen Geschwindigkeit in die Mischzelle gepreßt. Die Mischzelle ist nach dem Prinzip eines hoch effizienten T-Mischers konstruiert, welcher eine effiziente Mischung der beiden Ausgangslösungen gewährleistet. Sobald die Stoppspritze den Anschlag berührt wird der Strömungsvorgang unterbrochen. Gleichzeitig wird nun die Detektion (in Abb. 6 spektralphotometrische Detektion) gestartet.

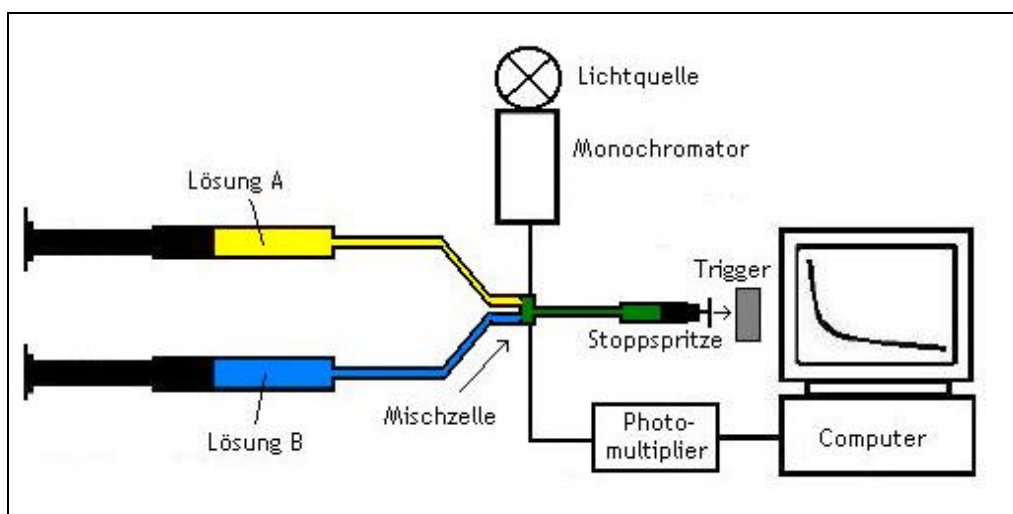


Abb. 6: Schematischer Aufbau einer Stopped Flow Apparatur mit spektralphotometrischer Detektion

Als Detektionsmethoden wurden in dieser Arbeit die elektrische Leitfähigkeit, die Absorption von Licht, sowie die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verwendet.

Die kinetischen Messungen mit Detektion der Lichtabsorption wurden mit der Stopped-Flow-Apparatur Canterbury Stopped Flow Spectrometer SF-3A der Firma Nortech Laboratories Ltd. (Salisbury, England) durchgeführt. Das eingestrahlte Licht wurde mit Hilfe des Monochromators auf eine Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ nm}$ eingestellt und die Mischzelle konnte mit Hilfe eines Kryostaten temperiert werden. Die erhaltenen Meßsignale wurden mit Hilfe eines Oszilloskop sichtbar gemacht und mit einem Computer aufgezeichnet.

Für die Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit bildete die κ - Stopped Flow Apparatur CSA-20 der Firma Hi-Tech Ltd. (Salisbury, England) das Kernstück der Anlage. Diese besteht aus der Meßzelle, den Spritzen mit Anschlußleitungen und dem mit Stickstoff betriebenen Spritzenvorschub. Mit Hilfe eines Kryostaten konnte die Meßzelle thermostatiert werden. Die Totzeit dieser Apparatur beträgt rund 2 ms, das Volumen der Meßzelle 21 μl . Die Einstellung der Gegenspritze ermöglichte, daß pro Experiment nur 270 μl Lösung verbraucht wurden, aber eine genügende Spülung der Meßzelle mit frischer Lösung gewährleistete. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einer modifizierten Wheatstone – Brücke, welche am Lehrstuhl konstruiert wurde^[116]. Die so erhaltenen Meßsignale konnte an einem Oszilloskop beobachtet werden und mit einem Computer zur weiteren Datenverarbeitung und –auswertung gespeichert werden.

Die Stopped Flow Messungen in Verbindung mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wurden am ESRF in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die Stopped Flow Apparatur der Firma BioLogic (Grenoble, Frankreich) war mit 2 Mischzellen ausgestattet und hatte eine Totzeit von rund 5 ms. Die große Intensität der Synchrotronstrahlung erlaubte Streuexperimente mit einer Detektionszeit von nur 20 ms, um eine genügend gute Statistik der Intensitäten der Streukurven zu erhalten. Die Datenspeicherung wurde durch die Hardware mit dem Mischvorgang der Stopped Flow Apparatur synchronisiert. Die Streukurven wurden mit Hilfe einer CCD Kamera aufgezeichnet, die Zeit für den Datentransfer betrug weniger als 100 ms. Um eine zeitliche Auflösung von 20 ms zu erhalten und den die Zeitspanne für den Datentransfer zu überbrücken, wurden der Mischvorgang wiederholt mit einer zeitlichen Verzögerung von 40, 80, 120 und 160 ms. Um eine Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurden die Messungen mehrmals unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die gemessenen Streuintensitäten wurden nach einem standardisiertem Verfahren^[115] bearbeitet und normalisiert. Diese normalisierten Intensitäten wurden dann noch um den Wert der Hintergrundstreuung der mit Wasser gefüllten Stopped Flow Zelle korrigiert.

2.9 Verwendete Materialien

Zur Durchführung dieser Arbeit wurden folgende Tenside und Chemikalien eingesetzt:

Die kationischen Tenside Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB), Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurden von Fluka in p.A.-Qualität bezogen und nach Umkristallisation in Ether / Methanol (3:2) direkt eingesetzt.

Wäßrige Lösungen der Tenside Dodecyltrimethylammoniumhydroxid (DTA_{OH}), Tetradecyltrimethylammoniumhydroxid (TTA_{OH}) und Cetyltrimethylammoniumhydroxid (CTA_{OH}) wurden durch Ionenaustausch aus den entsprechenden Lösungen der Tenside mit Bromid als Gegenion hergestellt. Dazu wurde eine Säule mit Anionenaustauscher (Ionenaustauscher III der Firma Merck) gefüllt und mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die Säule mit 1 M NaOH gewaschen und dann wieder mit bidestilliertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser wieder neutral war. Die Eluate der Tensidlösungen wurden mit Hilfe von AgNO₃ auf einen vollständigen Austausch des Bromids gegen Hydroxid untersucht. Die Konzentration der Lösungen wurde durch Titration mit 0,1 M HCl bestimmt. Diese wäßrigen

Lösungen konnten nun direkt zur Herstellung der Proben verwendet werden. Bei dem längerkettigem kationischen Tensid CTAB mußte die Säule für den Ionenaustausch auf 35 °C temperiert werden, um eine Kristallisation des Tensid unterhalb des Krafft-Punktes zu verhindern.

Die anionischen Tenside Natriumlaurat (SL) und Natriumcaprinat (SC) wurden von Fluka in p.A.-Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Bei dem anionischen Tensid Texapon N70 ($\text{C}_{12}[\text{EO}]_{2,5}\text{SO}_4\text{Na}^+$) handelt es sich um ein Natriumlauryl ethersulfat mit einem Ethoxylierungsgrad von ungefähr 2,5. Das Texapon N70 wurde von der Firma Henkel (Düsseldorf) als Geschenk erhalten und lag als pastöse Lösung mit einer Tensidkonzentration von 72% vor. Zur Herstellung der freien Säure dieses Tensid (Texapon-H) wurde ein stark saurer Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I der Firma Merck) verwendet. Die Vorgehensweise entspricht der des Anionenaustausches. Zur Überprüfung des vollständigen Austausches wurde die Reaktion mit $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ herangezogen. Die Bestimmung der Konzentration der Lösungen erfolgte durch Titration mit NaOH, die so erhaltenen Stammlösungen wurden nun direkt zur Präparation der Proben verwendet.

3. Theoretische Betrachtungen zu synergistischen Effekten in katanionischen Tensidsystemen

Die Eigenschaften eines reinen Tensids sind weitgehend von der chemischen Struktur und der geometrischen Anordnung in den Aggregaten bestimmt. Es ist seit langem bekannt, daß Tensidmischungen ein unterschiedliches Verhalten zeigen, im Vergleich zu ihren einzelnen Komponenten. Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Tensiden kann zu einem synergistischen oder zu einem antagonistischen Effekt führen, welcher von der Art der Tenside abhängt. In dieser Arbeit soll hauptsächlich das Verhalten von katanionischen Tensidmischungen beschrieben werden. Bei diesen Tensidmischungen kommt es aufgrund der starken Wechselwirkung der unterschiedlich geladenen Kopfgruppen zu einem enormen positiven Synergismus. Unter Synergismus versteht man hier, daß durch das Zusammenwirken von kationischen und anionischem Tensid in einer Mischung die Eigenschaften derselben in eine positive Richtung gesteigert werden. Dieser soll nun anhand von mikroskopischen Eigenschaften wie zum Beispiel der Mizellbildungskonzentration cmc untersucht werden. Des weiteren steuert dieser Synergismus natürlich auch die makroskopischen Eigenschaften, was sich schon bei der Betrachtung der Phasendiagramme zeigt.

3.1 Kurze Einführung in die Theorie des Mischungsverhaltens von Tensiden

Zur Beschreibung von Tensidlösungen wird allgemein das Pseudophasenseparationsmodell^[117,118] verwendet. Bei diesem Modell wird die Mizelle als getrennte Phase mit einem eigenen chemischen Potential betrachtet im Vergleich zur Lösung der Monomeren. Bei Tensidmischungen ist es nun interessant mit Hilfe dieser Theorie die cmc des Gemisches (cmc^*) als Funktion des Mischungsverhältnisses der Tenside vorherzusagen. Für ideale Tensidmischungen gilt folgendes Gesetz^[119]:

$$\frac{1}{cmc^*} = \sum_i \frac{\alpha_i}{cmc_i} \quad (25)$$

Mit α_i wird der Molenbruch der Spezies i in der Mischung beschrieben. Der Wert cmc_i steht für den Wert der cmc der reinen Komponente i und cmc^* beschreibt die cmc der Mischung. Wie aus diesem Gesetz ersichtlich wird, ergibt die Auftragung von cmc^* gegen das Mischungsverhältnis α , zum Beispiel bei einem binären Tensidgemisch, keine lineare Beziehung sondern eine Hyperbel für den Fall einer idealen Tensidmischung. Die cmc^* liegt niedriger als eine Gerade zwischen den cmc Werten der Reinkomponenten bei einer

Auftragung von cmc^* gegen α . Der Grund für dieses Verhalten läßt sich damit begründen, daß die Komponente mit der kleineren cmc mehr zur Mizellbildung beiträgt und in der Mizelle im Vergleich zum makroskopischen Mischungsverhältnis α angereichert ist. Daher ist es notwendig die Zusammensetzung der Mizellen (x_i) zu bestimmen, was aber von vorne herein anhand des Einwaagemolenbruches nicht möglich ist. Daher gilt allgemein: $x_i \neq \alpha_i$

Nichtideale Tensidmischungen können allgemein mit der Theorie der regulären Lösungen nach Guggenheim^[120,121] beschrieben werden. Zu diesen regulären Lösungen zählen zwangsläufig auch die katanionischen Tensidmischungen, daher muß zur Beschreibung der Mischmizellen, noch zusätzlich der Aktivitätskoeffizient der einzelnen Molekülsorten in der Mizelle berücksichtigt werden. Dieser enthält die zusätzlichen Wechselwirkungen im Vergleich zu homologen Mischungen und stellt somit einen Korrekturfaktor für die Konzentration dar.

Für nichtideale Tensidmischungen kann man für die cmc^* der Mischung unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten f_i folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{1}{\text{cmc}^*} = \sum_i \frac{a_i}{f_i \cdot \text{cmc}_i} = \frac{a_1}{f_1 \cdot \text{cmc}_1} + \frac{(1-a_1)}{f_2 \cdot \text{cmc}_2} \quad (26)$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 stellen Funktionen für die Wechselwirkung dar, welche den Wechselwirkungsparameter β (s. Gl. 31) und die Zusammensetzung x_i der Mizelle beinhalten. Bei realen Mischungen spielt die freie molare Überschußenthalpie ΔG^{ex} eine wichtige Rolle. Sie kann rein empirisch als Funktion des Molenbruches entwickelt werden. Die dafür entsprechende Gleichung lautet dann:

$$\Delta G^{\text{ex}} = x_1 \cdot (1-x_1) \cdot \sum_{i=1} A_i \cdot (2x_1-1)^{(i-1)} \quad (27)$$

Die Koeffizienten A_i sind dabei Funktionen der Temperatur und des Druckes. Für das chemische Überschußpotential μ_i^{ex} gilt:

$$m_i^{\text{ex}} = RT \cdot \ln f_i = \Delta G^{\text{ex}} + (1-x_i) \cdot \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial x_i} \right) \quad (28)$$

Entwickelt man Gl. (27) nur bis zum ersten Glied, so erhält man:

$$\Delta G^{\text{ex}} = x_1 \cdot (1-x_1) \cdot A_1 \quad (29)$$

Durch Einsetzen von Gl. (29) in Gl. (28) erhält man einen Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten f_i als Funktion des Molenbruches:

$$RT \cdot \ln f_i = A_1 \cdot (1 - x_i)^2 \quad (30)$$

Nun muß zusätzlich noch ein Wechselwirkungsparameter β eingeführt werden. Formal beinhaltet dieser Parameter die Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen gleicher Art (E_{11} , E_{22}) und die Wechselwirkung der Tensidmoleküle verschiedener Art (E_{12}):

$$\mathbf{b} = \frac{E_{11} + E_{22} - 2 \cdot E_{12}}{kT} \quad (31)$$

Dieser Wechselwirkungsparameter β steht mit A_1 in folgender Beziehung:

$$A_1 = RT \cdot \mathbf{b} = N_L \cdot (E_{11} + E_{22} - 2 \cdot E_{12}) \quad (32)$$

Setzt man nun die Gl. (32) in Gl. (30) ein, so erhält man durch Umformung folgende Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten:

$$\begin{aligned} f_1 &= \exp(\mathbf{b} \cdot (1 - x_1)^2) \\ f_2 &= \exp(\mathbf{b} \cdot (x_1)^2) \end{aligned} \quad (33)$$

Durch weitere Umformung und unter Berücksichtigung von Gl. (26) erhält man zwei Gleichungen, die nur noch zwei Unbekannte (x_1 und β) enthalten. Diese beiden Gleichungen können nun iterativ oder graphisch gelöst werden.

$$\begin{aligned} \mathbf{b} &= \frac{1}{x_1^2} \cdot \ln \left(\frac{cmc^* \cdot (1 - \mathbf{a}_1)}{cmc_2 \cdot (1 - x_1)} \right) \\ \mathbf{b} &= \frac{1}{(1 - x_1)^2} \cdot \ln \left(\frac{cmc^* \cdot \mathbf{a}_1}{cmc_1 \cdot x_1} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

Die Zusammensetzung α_1 ist durch die Einwaage bestimmt, die cmc^* wurde mit Hilfe der Messung der Oberflächenspannung bestimmt.

Der somit bestimmbare Wechselwirkungsparameter β ist eine charakteristische Größe, nach welcher sich einzelne Tensidmischungen klassifizieren lassen. Für den Fall, daß $\beta = 0$ ist, liegt eine ideale Tensidmischung vor, d. h. die Wechselwirkung zwischen Molekülen gleicher Art (E_{11} und E_{22}) entspricht der Wechselwirkung zwischen Molekülen unterschiedlicher Art (E_{21}). Bei positiven β - Werten tendiert das System zur Entmischung, was sich z. B. bei Tensidgemischen aus Tensiden mit einer Perfluor – bzw. Kohlenwasserstoffkette mit gleicher

Kopfgruppe beobachten läßt. Bei Werten größer als +2 kommt es schließlich zur vollständigen Aufspaltung des Systems in zwei Phasen. Im entgegengesetzten Fall für negative β - Werte steigt die Mischbarkeit des System an, so daß mit steigender Wechselwirkung, β immer negativere Werte annimmt. Die Wechselwirkung bei Tensidmischungen läßt sich je nach Kopfgruppe klassifizieren und wächst in folgender Richtung: nichtionisch/nichtionisch < nichtionisch/kationisch < nichtionisch/anionisch << kationisch/anionisch.

3.2 Experimentelle Überprüfung der Theorie nichtidealer Tensidmischungen

Zur Überprüfung der oben beschriebenen Gesetze für binäre Tensidmischungen aus kationischen und anionischen Tensiden, wurde die cmc^* mit Hilfe der Oberflächenspannung für verschiedene Mischungsverhältnisse α_1 bestimmt. Der im folgenden verwendete Index 1 bezieht sich auf das kationische Tensid und der Index 2 auf das jeweilige anionische Tensid. Als kationisches Tensid wurde Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und als anionisches Tensid Natriumlaurat (SL) bzw. Natriumcaprinat (SC) verwendet. Die cmc für reinen Tensid Lösungen bei 25 °C sind in Tab.1 zusammengestellt.

Tensid	cmc [mM]
TTAB	3,8
SL	27
SC	100

Tab. 1: cmc – Werte für verschiedene kationische und anionische Tenside (bei 25 °C)

Die gemessenen cmc^* Werte in Abhängigkeit des Einwaagemolenbruches α_1 sind in den Graphen 7 und 8 abgebildet. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten, wie es nach Gl. (25) für eine ideale Tensidmischung zu erwarten wäre.

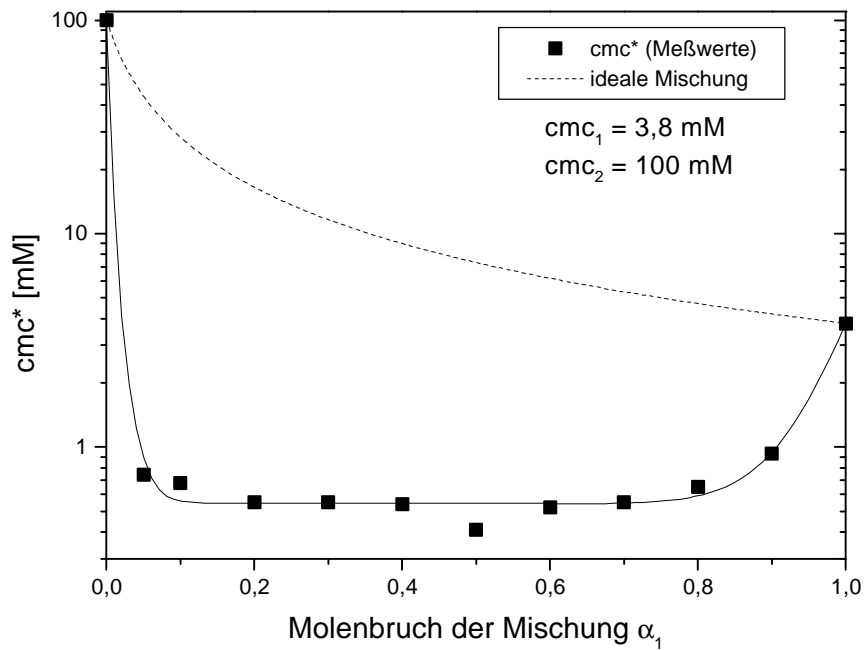


Abb. 7: Auftragung von cmc^* gegen a_1 für das System TTAB / SC

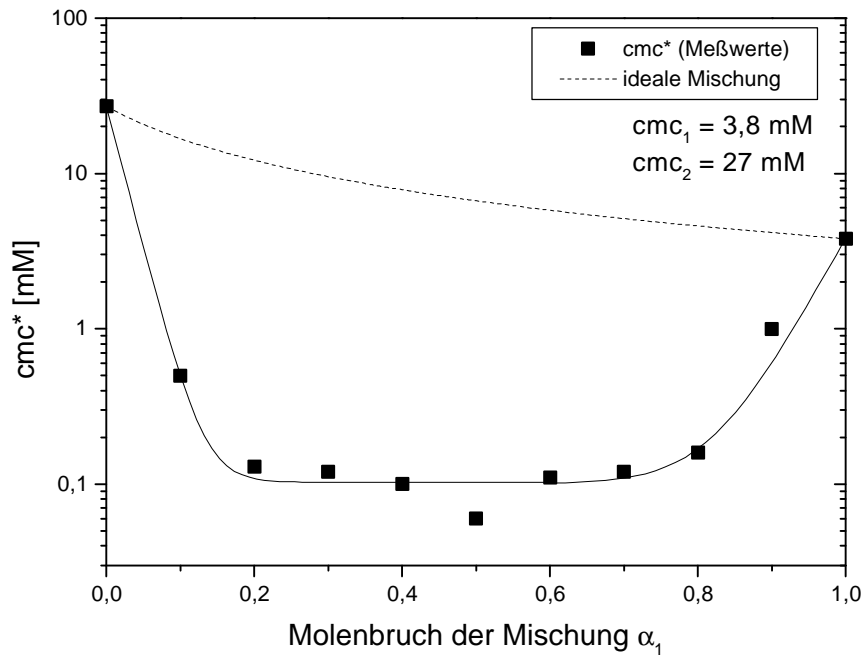


Abb. 8: Auftragung von cmc^* gegen a_1 für das System TTAB / SL

Aus den Abb. 7 und 8 wird ersichtlich, daß das Verhalten der katanionischen Tensidgemische erwartungsgemäß nicht dem Verhalten einer idealen Mischung folgt. Im Falle des Systems TTAB/SC liegt die cmc^* im Mittel über einen weiten Bereich um die äquimolare

Zusammensetzung bei 0,5 mM, bei dem System TTAB/SL bei rund 0,1 mM. Damit liegen die Werte der cmc^* bei dem ersten System eine Dekade unter der cmc des kationischen Tensides, bei dem zweiten System sogar über eine Dekade. Des weiteren erkennt man aus Abb. 7 und 8, daß bei genau äquimolarer Zusammensetzung der niedrigste Wert für die cmc^* erhalten wird. An diesem Punkt ist somit der positive Synergismus in den katanionischen Tensidgemischen am stärksten ausgeprägt.

Wie im theoretischen Teil schon beschrieben wurde, müssen die Wechselwirkungen der unterschiedlich geladenen Tenside berücksichtigt werden. Daher werden in Gl. (26) die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 eingeführt. Jedoch ist es nicht möglich aus den bekannten Daten, die cmc^* für bestimmte Mischungsverhältnisse vorherzusagen.

Vielmehr kann man aber aus dem bekannten Einwaagemolenbruch α_1 und der erhaltenen Meßgröße cmc^* , mit Hilfe der Gl. (34) den Wechselwirkungsparameter β und die Zusammensetzung der Mizellen x_1 bestimmen.

In Abb. 9 wird das graphische Lösungsverfahren dargestellt^[122]. Der Molenbruch α_1 der Einwaage beträgt in diesem Fall 0,4 bei einer cmc^* von 0,54 mM. Aufgetragen sind die beiden Funktionen (nach Gl. 34) für β in Abhängigkeit des Molenbruches x_1 für die Zusammensetzung der Mizelle an der cmc^* . Der Schnittpunkt der beiden Kurven liefert die gesuchte Größen.

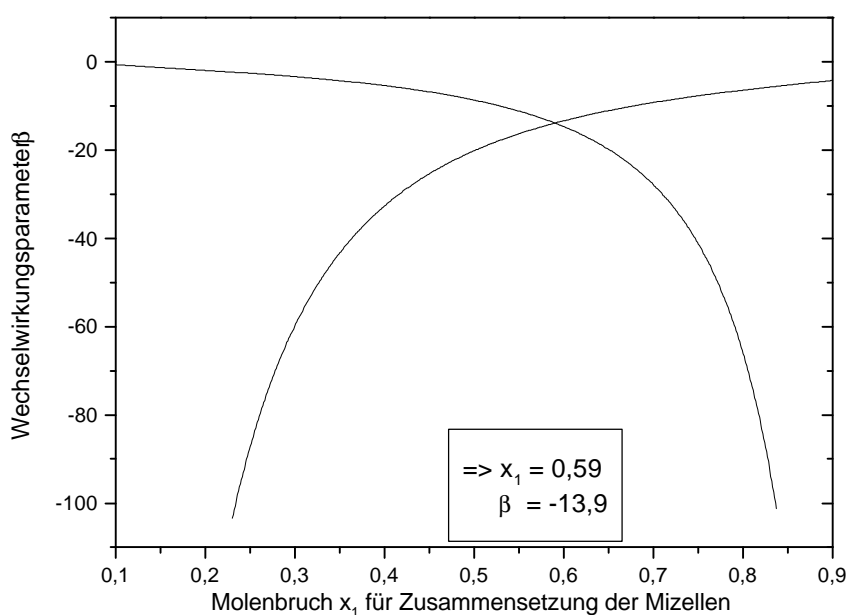


Abb. 9: Graphische Bestimmung von β und x_1

Dieses Verfahren wurde nun angewendet um für alle experimentell bestimmten cmc^* - Werte einen Wechselwirkungsparameter β und die Zusammensetzung der Mizellen x_1 an der cmc^* in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Einwaage α_1 zu berechnen (Abb. 10).

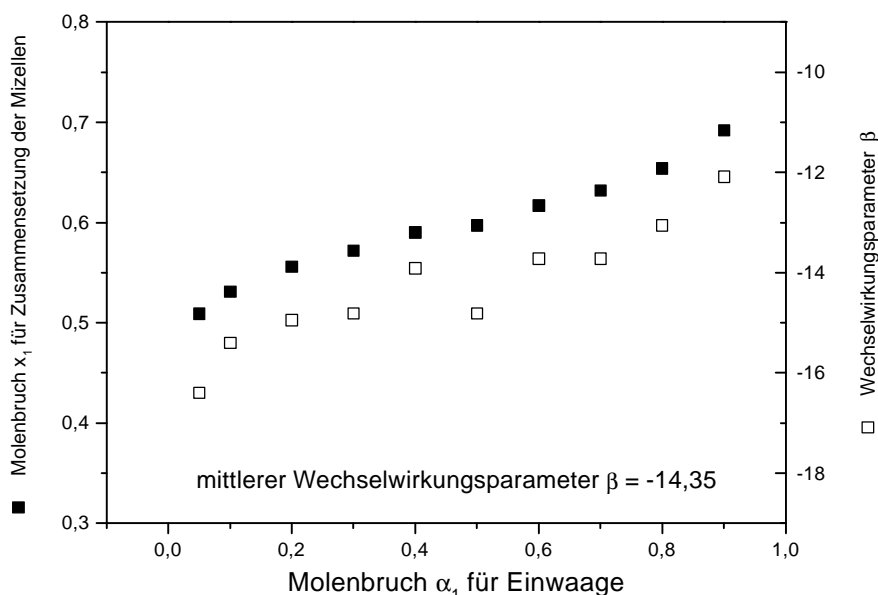


Abb. 10: Wechselwirkungsparameter β und Molenbruch x_1 (für Mizellzusammensetzung an der cmc^*) gegen Molenbruch α_1 (für Einwaage) System TTAB/SC

Aus dieser Auftragung (Abb. 10) wird deutlich, daß die Zusammensetzung der Mizellen, über einen Konzentrationsbereich von $0,1 < \alpha_1 < 0,9$ der Einwaage, in einen sehr engen Bereich von $0,53 < x_1 < 0,69$ liegt. Dies bedeutet, dass ab der cmc^* Mizellen mit einer nahezu konstanten Zusammensetzung an TTAB und SC gebildet werden, die nur wenig über der Äquimolarität liegt. Des weiteren wird deutlich, daß schon ab einem sehr geringen Anteil an TTAB an der Gesamtzusammensetzung, dieses bevorzugt in die Mizellen eingebaut wird.

Der Wechselwirkungsparameter β liegt im Mittel bei $-14,35$. Dieser Wert steht im Einklang mit bekannten Werten für vergleichbare katanionische Tensidsysteme^[119,123,124]. Wie aus der Definition des Wertes β ersichtlich ist, überwiegt hier die Wechselwirkungsenergie E_{12} gegenüber E_{11} bzw. E_{22} .

Für das System aus TTAB und SL wurde ebenso nach dem oben beschriebenen Verfahren die Zusammensetzung x_1 der Mizellen und der Wechselwirkungsparameter β bestimmt (Abb. 11).

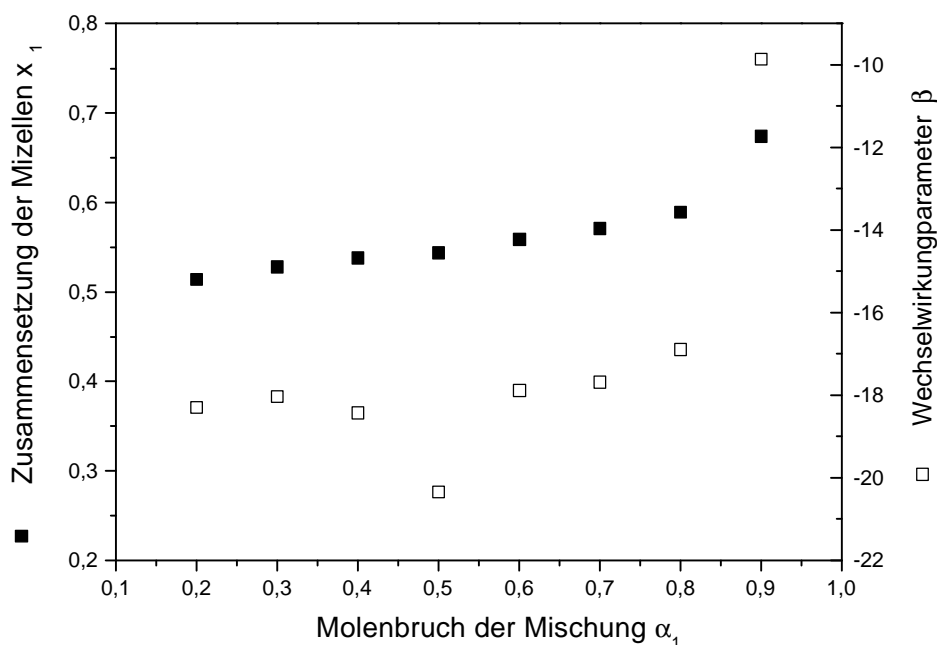


Abb. 11: Wechselwirkungsparameter β und Molenbruch x_1 (für Mizellzusammensetzung) gegen Molenbruch α_1 (für Einwaage) System TTAB/SL

Für den Molenbrüche α_1 der Einwaage im Bereich von $0,2 < \alpha_1 < 0,8$ wurde eine Zusammensetzung der Mizellen x_1 von $0,51 < x_1 < 0,59$ gefunden. Auch hier ist die Verteilung der Zusammensetzung der Mizellen sehr eng und nahe der äquimolaren Zusammensetzung mit einem leichten Überschuß an kationischen Tensid. Der bevorzugte Einbau von TTAB in die Mizellen läßt sich mit der größeren Hydrophobizität der TTAB Moleküle und der damit niedrigeren cmc im Vergleich zu SL begründen.

Für dieses System liegt der mittlere Wechselwirkungsparameter β für den Bereich von $0,1 < \alpha_1 < 0,8$ bei $-18,2$.

In Tab. 2 wurden die wichtigsten Größen, Wechselwirkungsparameter und Mizellzusammensetzung für die beiden untersuchten katanionischen Tensidsysteme zusammengefaßt. Im Vergleich dazu sind in Tab. 2 die Wechselwirkungsparameter vergleichbarer katanionischer Systeme angegeben, welche sich jedoch in der Art der Kopfgruppe des anionischen Tensids unterscheiden.

System	β	x_1 (für α_1 : 0,2 \Rightarrow 0,8)
TTAB/SC	-14,4	0,55 \Rightarrow 0,65
TTAB/SL	-18,2	0,51 \Rightarrow 0,59
Literatur-System	β	
C ₈ TAB/C ₈ SO ₄ aus[124]	-10,5	
C ₁₀ TAB/C ₁₀ SO ₄ aus[123]	-18,5	
C ₁₂ TAB/C ₁₂ SO ₄ aus[123]	-25,5	

Tab. 2: Wechselwirkungsparameter und Mizellzusammensetzung für die untersuchten katanionischen Tensidsysteme (bei 25 °C) im Vergleich zu Literaturdaten

Die beide Tensidsysteme unterscheiden sich in der Wahl des anionischen Tensids. Bei SC handelt es sich um das hydrophilere anionische Tensid, daher ist auch der Wechselwirkungsparameter nicht so groß im Vergleich zu dem System mit SL. Das SC ist aufgrund der niedrigeren cmc vorwiegend als Monomeres in Wasser gelöst und bildet erst ab einer Konzentration von 100 mM Mizellen in wäßriger Lösung aus. In Mischungen mit kationischen Tensiden wird auch schon bei niedrigerer Konzentration SC in die Mizellen eingebaut, jedoch im Vergleich zu SL zu einem geringeren Prozentsatz.

Durch die enorme Wechselwirkung in den katanionischen Tensidmischungen, dargestellt durch den sehr kleinen Wechselwirkungsparameter β , wird natürlich auch das Phasenverhalten im höher konzentrierten Bereich oberhalb der cmc stark beeinflusst. Im folgenden Kapitel sollen nun die Phasendiagramme dieser und weiterer katanionischer Systeme betrachtet werden. Dabei zeigte sich, daß lyotrope Mesophasen, wie zum Beispiel die L_α - Phase oder Vesikelpasen in diesen Systemen schon bei einer Gesamtkonzentration von nur 100 mM auftreten. Speziell bei dem System TTAB/SL im Vergleich zum System TTAB/SC konnte beobachtet werden, daß die Bildung von Vesikelpasen bei stärkerer Wechselwirkung über einen größeren Zusammensetzungsbereich bei konstanter Gesamttensidkonzentration zu finden ist.

Daher ist dieser Wechselwirkungsparameter β von grundlegender Bedeutung bei der Betrachtung von gemischten Tensidsystemen. Bei Kenntnis der Wechselwirkungsparameter läßt sich somit schon das Phasenverhalten des Systems vorhersagen oder abschätzen, welches darüber hinaus die makroskopischen Eigenschaften der Tensidmischung wesentlich beeinflusst.

4. Phasenverhalten der katanionischen Tensidsysteme

4.2 Phasendiagramme der Systeme Alkyltrimethylammoniumbromide und Natriumlaurat

Die Phasendiagramme von katanionischen Tensidsystemen zeigen eine Vielfalt von Strukturen. In diesen katanionischen Systemen können in Abhängigkeit der Konzentration und dem Verhältnis von anionischen zu kationischen Tensid Kugelmizellen, Stäbchenmizellen, Scheibchenmizellen, lamellare Phasen, Vesikel und kristalline Präzipitate gefunden werden. In den Abbildungen werden die Schnitte durch die Phasendiagramme der Systeme aus Alkyltrimethylammoniumbromiden (mit verschiedenen langen Kohlenwasserstoffketten mit C_{12} (DTAB), C_{14} (TTAB) und C_{16} (CTAB)) mit Natriumlaurat (SL) bei 25 °C gezeigt. Die Gesamttensidkonzentration betrug jeweils 100 mM, das Verhältnis von anionischen zu kationischen Tensid wurde variiert. Parallel zum Phasenverlauf wurde die Leitfähigkeit gemessen.

4.2.1 System Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Natriumlaurat (SL)

Für das System DTAB / SL / H_2O befindet man sich ausgehend von einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM auf beiden Seiten des Diagrammes in der mizellaren Phase (L_1), welche isotrop und niedrigviskos ist. Wird nun die Konzentration an DTAB erhöht, so erreicht bei $x_{DTAB} = 0,36$ ein Zweiphasengebiet von zwei isotropen L_1 Phasen. Es handelt sich dabei um eine Koazervatphase mit einer tensidreichen, etwas höherviskosen, und einer tensidarmen mizellaren Phase. An dieses Gebiet schließt eine schmales Zweiphasengebiet bei $x_{DTAB} = 0,39$ aus L_1 / L_α an. Diese Phasenfolge entspricht nicht der Theorie, da es nicht möglich ist, daß zwei Zweiphasengebiete direkt aneinander grenzen. Experimentell kann es jedoch sehr schwierig sein, ein Dreiphasengebiet in einem sehr engem Konzentrationsbereich zu detektieren. Im Bereich von $x_{DTAB} = 0,4$ bis 0,55 findet man eine niedrigviskose, leicht trübe flüssigkristalline Phase. Diese Phase enthält vorwiegend vesikuläre Aggregate und zeigt eine typische Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren, wie es in Abb. 12 zu erkennen ist. Die Intensität der Doppelbrechung nimmt dabei mit steigendem Anteil an SL ab. Bemerkenswert ist für dieses System, daß es im Bereich äquimolarer Zusammensetzung (vgl. Abb. 12) nicht zur Bildung einer Präzipitatphase kommt. Mit steigender DTAB Konzentration kehrt sich die Phasensequenz nun um, zuerst gelangt man wieder in das Zweiphasengebiet aus L_1 / L_α bei $x_{DTAB} = 0,56$ und daran anschließend die beiden koexistierenden L_1 Phasen. Schließlich befindet man sich bei $x_{DTAB} > 0,6$ wieder in der mizellaren, niedrigviskosen L_1 Phase.

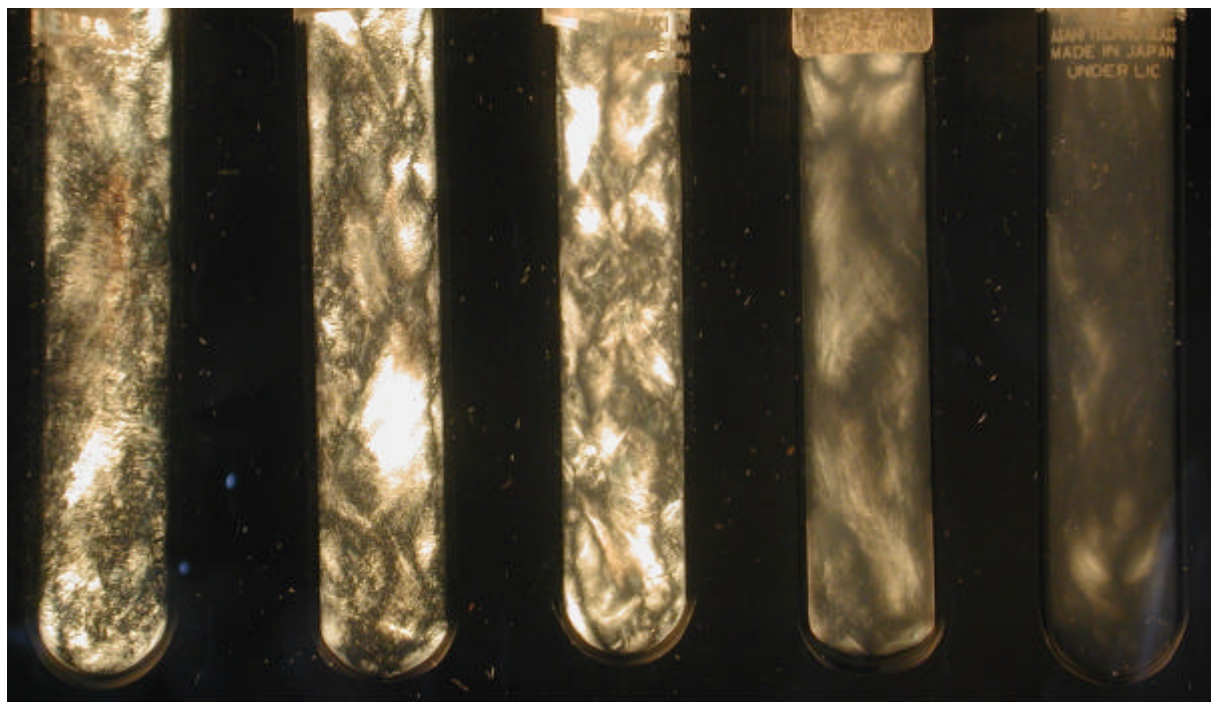


Abb. 12: Proben des Systems DTAB / SL / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$ zwischen gekreuzten Polarisatoren (von links nach rechts: $x_{DTAB} = 0,55; 0,525; 0,5; 0,475$ und $0,45$)

In Abb. 13 wurde parallel zum Phasenverlauf auch die Leitfähigkeit dieses Systems bei konstanter Temperatur von 25 °C gemessen. Ausgehend von einer konstanten Gesamttensidkonzentration c_0 von 100 mM wurde schrittweise der Molenbruch an DTAB erhöht und im Bereich der L_1 Phase stieg die Leitfähigkeit linear an. Durch die Zugabe von DTAB wird das Na^+ als Gegenion des Laurats durch DTA^+ ersetzt. Dies führt zu einer Ausbildung der katanionischen Tensidionenpaaren und zum anderen zur Freisetzung von NaBr , was wiederum den beobachteten Anstieg der Leitfähigkeit begründet. Vergleicht man die Leitfähigkeiten der binären Systeme SL / Wasser und DTAB / Wasser miteinander so fällt auf, daß im Fall der SL Lösung ein höherer Wert gemessen wurde. Dies hängt mit der unterschiedlichen kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) der beiden Systeme zusammen.

Im Fall von SL beträgt die cmc 26 mM und bei DTAB liegt der Wert für die cmc bei 15 mM. Die Leitfähigkeit der 100 mM SL Lösung ist daher höher als die der 100 mM DTAB Lösung, da die Monomerkonzentration somit auch höher ist. Darüber hinaus sind im Falle der Laurat Mizellen die Gegenionen Na^+ stärker dissoziiert als im Vergleich zu den Br^- Ionen bei den DTA^+ Mizellen. Der Anstieg der Leitfähigkeit wird nun bis zur Ausbildung der flüssig-kristallinen Phase beobachtet. Der nun folgende Abfall der Leitfähigkeit ist aber bei weitem

nicht so stark ausgeprägt, wie dies bei anderen lamellaren oder vesikulären Tensidsystemen berichtet wird^[25,26].

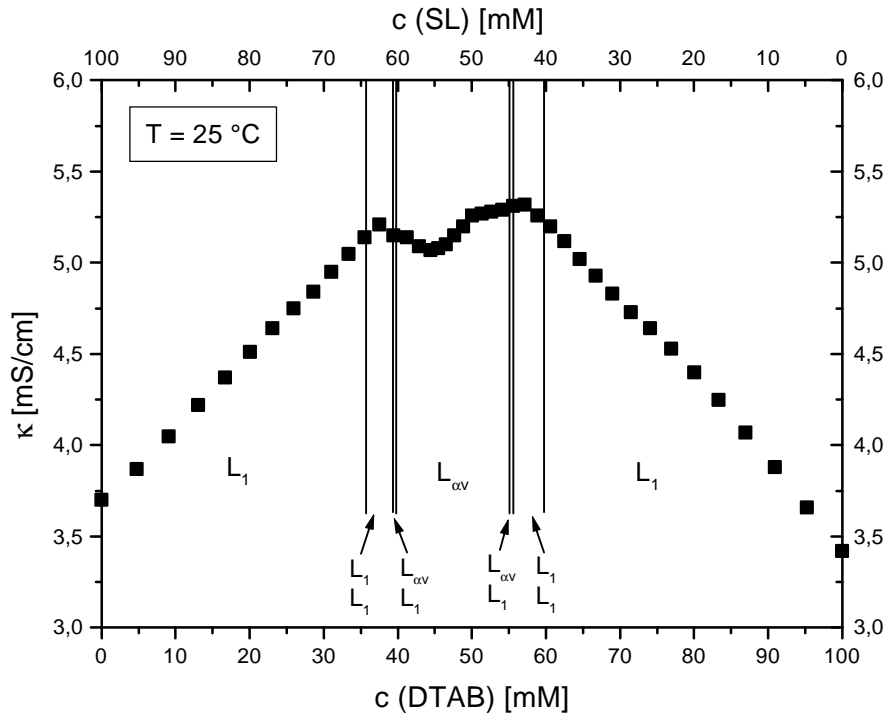


Abb. 13: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems DTAB / SL / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$

Aufgrund dieser Messung scheint es, daß im Falle der katanionischen Tensidsysteme die gebildeten Tensidmembranen weitgehend permeabel für Ionen sind. Auch können aufgrund eines geringen Überschusses an anionischen oder kationischen Tensids die Membranen aufgeladen sein. Durch die Abweichung der Zusammensetzung der Vesikelschale von einem äquimolarem Verhältnis von kationischem zu anionischem Tensidmolekülen, können Störstellen entstehen. Diese Fehlstellen können nun eine bessere Permeabilität von Ionen durch die Membran bewirken, was den wenig stark ausgeprägten Abfall der Leitfähigkeit im Phasendiagramm erklärt.

Die gemessene Leitfähigkeit in der Vesikelphase bei äquimolarer Zusammensetzung beträgt hier 5,07 mS/cm. Vergleicht man diesen Wert mit der Leitfähigkeit einer reinen Elektrolytlösung von 50 mM NaBr (5,71 mS/cm) und nimmt an, daß die eingeschlossenen Ionen keinen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, so erhält man einen Volumenbruch f_{vesikel} von 11,2 % für das eingeschlossene Vesikelvolumen. Dieser Volumenbruch ist definiert nach

$$f_{\text{vesikel}} = \frac{V_{\text{vesikel}}}{V_{\text{ges}}} \quad \text{mit} \quad V_{\text{vesikel}} = N \cdot \frac{4p}{3} \cdot R_{\text{ves}}^3 \quad (35)$$

mit N = Zahl der Vesikel und R_{ves} = Vesikel Radius.

Des weiteren kann man aus der Einwaagekonzentration und unter der Annahme, daß sämtliches Tensid in die Vesikelmembran eingebaut wurde, den Volumenbruch des Tensids f_{tensid} wie folgt berechnen:

$$f_{tensid} = \frac{V_{tensid}}{V_{ges}} \quad \text{mit} \quad V_{tensid} = N \cdot 4\pi \cdot d \cdot R_{ves}^2 \quad (36)$$

mit d = Dicke der Tensiddoppelschicht

Einen Ausdruck für den Radius der Vesikel R_{ves} erhält man einfach, wenn man Gl. 35 durch Gl. 36 dividiert:

$$R_{ves} = 3 \cdot d \cdot \frac{f_{vesikel}}{f_{tensid}} \quad (37)$$

mit f_{tensid} = Volumenbruch an Tensid

und d = Dicke der Tensiddoppelschicht ($\approx 3,9$ nm).

Der Volumenbruch an Tensid läßt sich direkt aus der Einwaagekonzentration berechnen und die Dicke der Membran kann aufgrund nach der Kettenlänge der verwendeten Tenside abgeschätzt werden. Mit diesen Angaben ergibt sich ein Radius R_{ves} von 44,5 nm für unilamellare Vesikel bei äquimolarer Zusammensetzung des Systems DTAB/SL. Dieses Modell berücksichtigt jedoch nicht, daß eventuell auch multilamellare Vesikel vorliegen können.

4.4.2 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natriumlaurat (SL)

Das Phasendiagramm des Systems TTAB / SL / Wasser (Abb. 14) ähnelt von der Phasensequenz her sehr stark dem vorangegangenen System DTAB / SL / Wasser. Ausgehend von einer 100 mM SL Lösung befindet man sich bei Zugabe von TTAB in einer isotropen mizellaren L_1 Phase bis zu einem Molenbruch $x_{TTAB} = 0,35$. Daran anschließend findet man wiederum ein Zweiphasengebiet aus zwei mizellaren L_1 Phasen. Von $x_{TTAB} = 0,375$ bis 0,4 grenzt ein Zweiphasengebiet aus der leicht trüben flüssigkristallinen Phase und der L_1 Phase an. Auch hier muß man sagen, daß die Phasenfolge nicht der Theorie entspricht, wonach zwei Zweiphasengebiete nicht direkt aneinander grenzen dürfen. Die flüssigkristalline Phase aus unilamellaren Vesikeln erstreckt sich hier über einen weiten Bereich von $x_{TTAB} = 0,4$ bis 0,58. Bei weiterer Erhöhung des Molenbruches von TTAB kehrt sich nun die Phasenabfolge wieder um, bis man auf der TTAB reichen Seite des Phasendiagrammes wieder in die isotrope L_1

Phase gelangt Im Vergleich zu dem in 4.1.1 beschriebenen System bildet sich jedoch bei nahezu äquimolarem Verhältnis von kationischen zu anionischen Tensid hier eine Präzipitatphase aus, welche im flüssigkristallinen Zustand vorliegt (siehe Kap. 4.5.1).

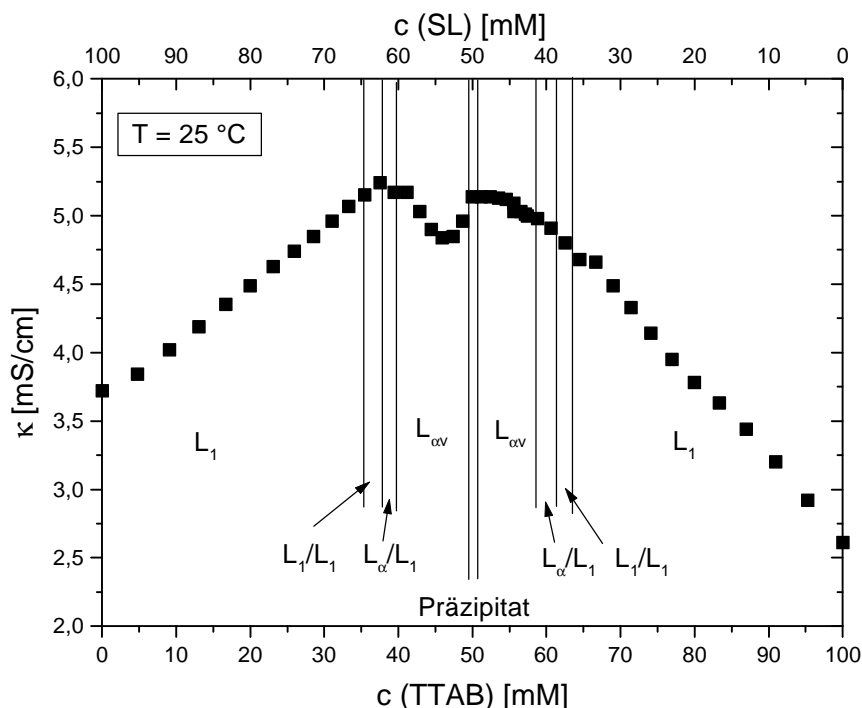


Abb. 14: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems TTAB / SL / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$

Aus den Werten der Leitfähigkeit in Abb. 14 läßt sich wiederum nach Gl. 37 ein mittlerer Radius der Vesikel von 60 nm berechnen. Im Vergleich zum System DTAB/SL liegen hier nun größere Vesikel vor, was sich schon dadurch erklären läßt, daß hier durch die längere Kettenlänge des kationischen Tensids ein unterschiedlicher Packungsparameter vorliegt. Des weiteren ist auch die Energie für die Krümmung der Membran größer, so daß die Bildung größerer Vesikel favorisiert ist. Vergleicht man den hier berechneten Radius mit den Radien der Vesikel, wie sie auf den FF-TEM Aufnahmen in Abb. 15 zu sehen sind, so muß man feststellen, daß es doch eine recht starke Abweichung gibt. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die zur Berechnung getroffenen Annahmen nur in erster Näherung gelten müssen.

Das Präzipitat separiert bei 25 °C schon nach wenigen Stunden und aufgrund der geringeren Dichte des Präzipitates rahmt es in der Lösung auf. Anhand von FF-TEM Bilder (siehe Abb. 15) konnte belegt werden, daß es sich bei diesem Präzipitat um kondensierte Vesikel handelt. Wie in Abb. 14 zu erkennen ist, besitzen die Vesikel eine Größe bis in den μm Bereich und

liegen als unilamellare oder auch multilamellare Vesikel vor. Die Größenverteilung ist dabei sehr polydispers.

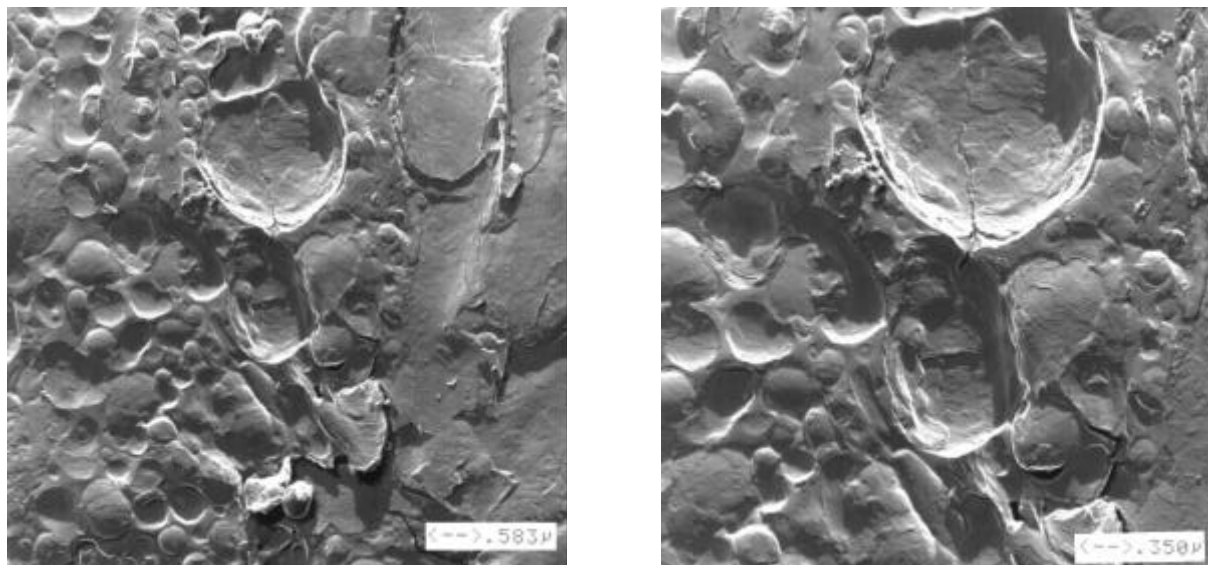


Abb. 15: FF – TEM Aufnahmen des Vesikelpräzipitates des Systems 50 mM TTAB / 50 mM SL

Die Aggregation bei äquimolaren Verhältnis von kationischem zu anionischem Tensid ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Fall die Tensidmembranen der Vesikel ungeladen sind und es somit zur Aggregation der einzelnen Vesikel zu Vesikelcluster kommt. Der interlamellare Abstand ist sehr schmal und in den FF-TEM-Aufnahmen nicht aufgelöst. Die Oberfläche der Schalen zeigt eine schuppenartige Strukturierung. Diese typische Art der Oberfläche für Vesikelsysteme wurde schon bei vielen vergleichbaren katanionischen Systemen^[34,38,40] gefunden. Die unebenen Stellen auf der Oberfläche der Membranen wurden als mögliche Defektstellen für die Anlagerung oder Abspaltung von kleineren Vesikeln oder lamellaren Fragmenten gedeutet^[38,40]. Dies würde bedeuten, daß die Membranen dieser katanionischen Vesikel eine erhebliche Dynamik aufweisen. Aufgrund dieser Dynamik ist es nur wiederum erklärbar, daß bei der Ausbildung der vesikulären Phase es nicht zu einem erheblichen Abfall der Leitfähigkeit kommt. Die Permeation von Ionen durch die Tensidmembranen ist somit nicht vollständig unterbunden.

4.4.3 System Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumlaurat (SL)

Die Phasensequenz im System CTAB / SL / Wasser (Abb. 16) entspricht nahezu der Sequenz in den vorherigen katanionischen Systemen. Hier gelangt man wiederum von der L_1 Phase im Bereich des Überschusses an anionischen Tensid zu einem Zweiphasengebiet bestehend aus zwei isotropen L_1 Phasen. Bei weiterer Erhöhung des Molenbruches an kationischem Tensid folgt ein Zweiphasengebiet bestehend aus L_α und L_1 Phase. Daran anschließend grenzt die vesikuläre Phase $L_{\alpha v}$. In diesem Bereich ist nur ein geringer Abfall der Leitfähigkeit zu verzeichnen. Die Präzipitatphase, bestehend aus kollabierten Vesikeln, beschränkt sich nicht auf den Bereich der Äquimolarität, sondern erstreckt sich von $x_{\text{CTAB}} = 0,43$ bis 0,52.

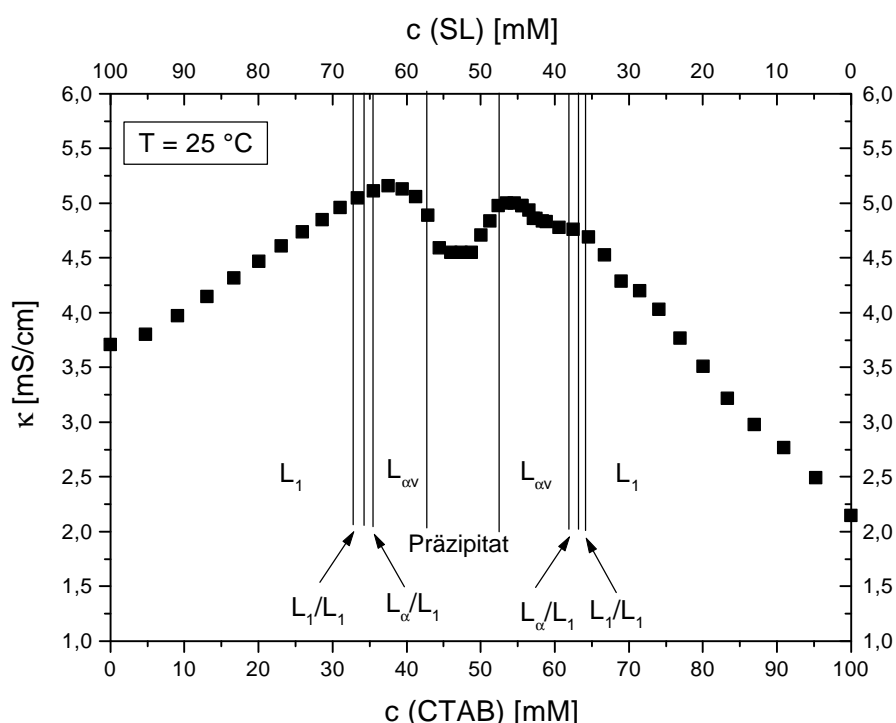


Abb. 16: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems CTAB / SL / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$

Bei weiterer Erhöhung des Molenbruches an kationischem Tensid kommt es nun zu einer Umkehrung der Phasenabfolge. Im Vergleich zu dem oben beschriebenen System bestehend aus TTAB / SL / Wasser zeigt sich auf der Seite des Überschusses an kationischem Tensid ein stärker ausgeprägter Abfall der Leitfähigkeit. In diesem Fall ist die Monomerkonzentration wesentlich geringer, da auch die cmc von CTAB ($\text{cmc}(\text{CTAB}) = 0,9\text{ mM}$) aufgrund der längeren Kohlenwasserstoffkette wesentlich niedriger liegt.

4.5 Phasendiagramme der Systeme Alkyltrimethylammoniumbromid und Natriumcaprinat

Bei den Systemen bestehend aus Alkyltrimethylammoniumbromiden und Natriumcaprinat wurde zur Bestimmung des Phasenverhaltens auf die gleiche Weise vorgegangen, wie in den oben beschriebenen Systemen. Der Schnitt durch das Phasendiagramm DTAB / SC / Wasser bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM zeigt bei 25 °C keine flüssigkristallinen Phasen. Daher wurden nur Untersuchungen an den Systemen mit den kationischen Tensiden TTAB und CTAB in Kombination mit dem anionischen Tensid Natriumcaprinat (SC) durchgeführt.

4.2.1 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natriumcaprinat (SC)

In Abb. 17 ist der Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems TTAB / SC / Wasser bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM bei 25 °C dargestellt. Parallel zum Phasenverlauf wurde hier wiederum die Leitfähigkeit gemessen. Im Bereich von $x_{\text{TTAB}} = 1$ bis 0,58 befindet man sich in der isotropen, mizellaren L_1 Phase. In diesem Teil des Phasendiagrammes steigt die Leitfähigkeit linear an, aufgrund der Freisetzung der Gegenionen bei zunehmender Bildung von Tensidionenpaaren. Es ist auch eine Erhöhung der Viskosität zu verzeichnen, welche bei $x_{\text{TTAB}} = 0,65$ ein Maximum erreicht. Hierbei handelt es sich um den Übergang von Stäbchen- zu Kugelmizellen, dieser ist jedoch anhand der Leitfähigkeit nicht zu detektieren. Bei $x_{\text{TTAB}} = 0,58$ trennt das System makroskopisch in zwei Phasen auf. Hierbei handelt es sich um zwei koexistente L_1 Phasen aus Kugel- bzw. Stäbchenmizellen, die sich in der Leitfähigkeit jedoch nicht wesentlich unterscheiden. Die Leitfähigkeit erreicht ein Maximum bei ungefähr $x_{\text{TTAB}} = 0,51$, hier trennt das System in zwei Phasen auf, wobei es sich bei der unteren Phase um eine isotrope L_1 Phase handelt und es sich bei der oberen um eine trübe $L_{\alpha v}$ Phase handelt. Die $L_{\alpha v}$ Phase zeigt bei Betrachtung mit gekreuzten Polfiltern stationär nur eine geringe Doppelbrechung, jedoch unter Scherung stark ausgeprägte Scherwellen, typisch für eine vesikuläre Phase. Im Bereich von $x_{\text{TTAB}} = 0,50$ bis 0,45 liegt eine $L_{\alpha v}$ Phase vor, die eine schwache Doppelbrechung aufweist, hier ist ein leichter Abfall der Leitfähigkeit zu beobachten. Danach schließt sich ein sehr schmales Zweiphasengebiet aus L_1 und $L_{\alpha v}$ Phase an. Im Bereich von $x_{\text{TTAB}} = 0,46$ bis 0,40 liegt wiederum ein Zweiphasengebiet bestehend aus zwei isotropen L_1 Phasen vor. Danach befindet man sich wieder in einer isotropen L_1 Phase. Erstaunlich ist hierbei, daß die Leitfähigkeit nicht linear wieder abnimmt. Der Verlauf der Leitfähigkeit bewegt sich vielmehr durch ein Minimum und erreicht bei 100 mM SC einen Maximalwert von 5,66 mS/cm. Im

Vergleich dazu weist eine 100 mM SL Lösung nur eine Leitfähigkeit von 3,72 mS/cm auf. Das Natriumcaprinat liegt bei dieser Konzentration hauptsächlich als Monomeres vor ($\text{cmc}(\text{SC}) = 100 \text{ mM}$), somit ergibt sich der relativ hohe Wert der Leitfähigkeit, im Vergleich zu SL ($\text{cmc}(\text{SL}) = 27 \text{ mM}$) bei gleicher Konzentration. Schon durch die Zugabe von sehr geringen Mengen an TTAB kommt es zur Bildung von gemischten Mizellen aus TTAB und SC. Dieser Synergieeffekt wurde bereits in Kapitel 3 genauer untersucht werden. Das Monomere SC wird im Zuge der Mizellbildung in die Mizellen eingebaut und es sinkt somit anfangs die Leitfähigkeit. Bei weiterer Erhöhung von x_{TTAB} werden nun wieder mehr Gegenionen, aufgrund der Bildung von katanionischen Tensidionenpaaren, freigesetzt. Dieser Vorgang würde in der Leitfähigkeit einen gegenläufigen Effekt zeigen. Wie aus Abb. 17 jedoch ersichtlich wird, kompensieren sich beide Effekte (Bildung gemischter Mizellen \leftrightarrow Gegenionenfreisetzung) im Bereich von $x_{\text{TTAB}} = 0,1$ bis 0,3, so daß die Leitfähigkeit konstant bleibt.

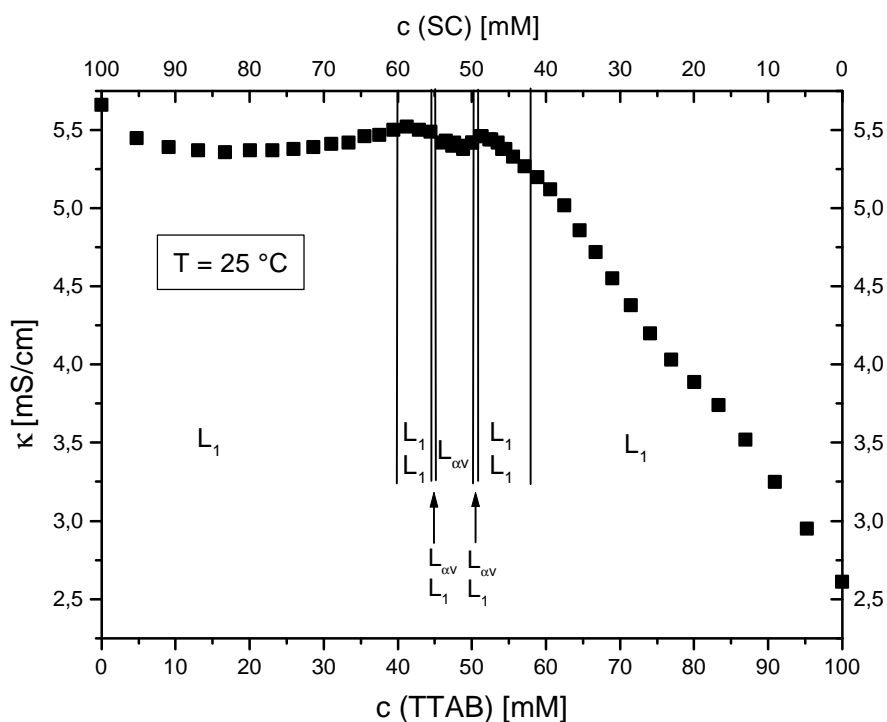


Abb. 17: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems TTAB / SC / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Bei diesem System ist erstaunlich, daß bei äquimolarer Zusammensetzung, ähnlich dem System DTAB / SL / Wasser, keine Präzipitatbildung erfolgt.

4.2.2 System Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumcaprinat (SC)

Das System CTAB / SC / Wasser (Abb. 18) soll an dieser Stelle nur kurz beschrieben werden, da die Phasenfolge im wesentlichen den vorherigen Systemen entspricht. Die Phasensequenz $L_1 \Rightarrow L_1/L_1 \Rightarrow L_{\alpha v}/L_1 \Rightarrow L_{\alpha v}$ ist auch hier wieder zu finden, der Verlauf der Leitfähigkeit läßt sich mit dem im vorherigen Kapitel beschriebenen vergleichen. Die Phasengrenzen sind auch im Vergleich mit vorherigen System nur leicht verschoben. Der Existenzbereich der vesikulären Phase ist hier kleiner und erstreckt sich von $x_{CTAB} = 0,48$ bis 0,51.

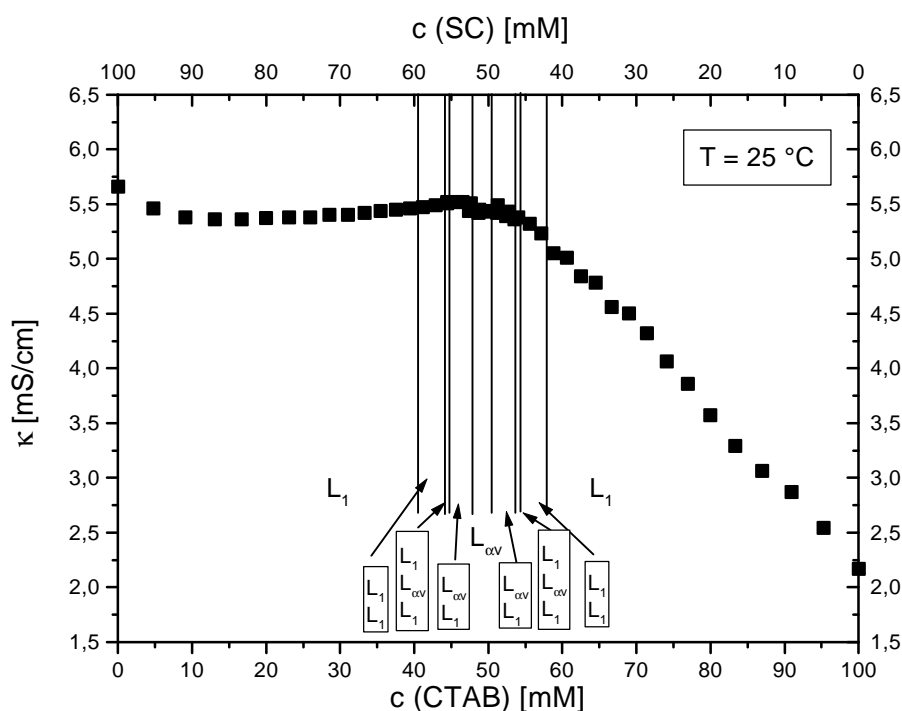


Abb. 18: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems CTAB / SC / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$

Betrachtet man jedoch den Bereich von $x_{CTAB} = 0,35$ bis 0,65 genauer, so findet man, daß zwischen den beiden Zweiphasengebieten L_1/L_1 und $L_{\alpha v}/L_1$ noch ein sehr schmales Dreiphasengebiet liegt. Dieses Dreiphasengebiet besteht makroskopisch von oben nach unten betrachtet aus $L_1 / L_{\alpha v} / L_1$. Nach der Phasenregel bei Phasenübergängen ist dies auch zu erwarten, daß beim Übergang von einem Zweiphasengebiet in das nächste Zweiphasengebiet ein Dreiphasengebiet durchschritten werden muß. Dieses Dreiphasengebiet konnte jedoch nur direkt bei diesem System makroskopisch nachgewiesen werden. Wie jedoch aus Abb. 19 ersichtlich wird, ist dieses Gebiet sehr schmal, so daß bei der Erstellung von derartigen Phasendiagrammen schon kleine Fehler dazu führen können, daß solche dreiphasigen Proben nicht beobachtet werden können. Auch zeigte sich, daß gerade im Falle dieser katanionischen

Systeme die Phasengrenzen sehr sensitiv auf Temperaturänderungen ansprechen. So kann es schon bei kleinen Schwankungen zu einer erheblichen Verschiebung der Phasengrenze kommen.

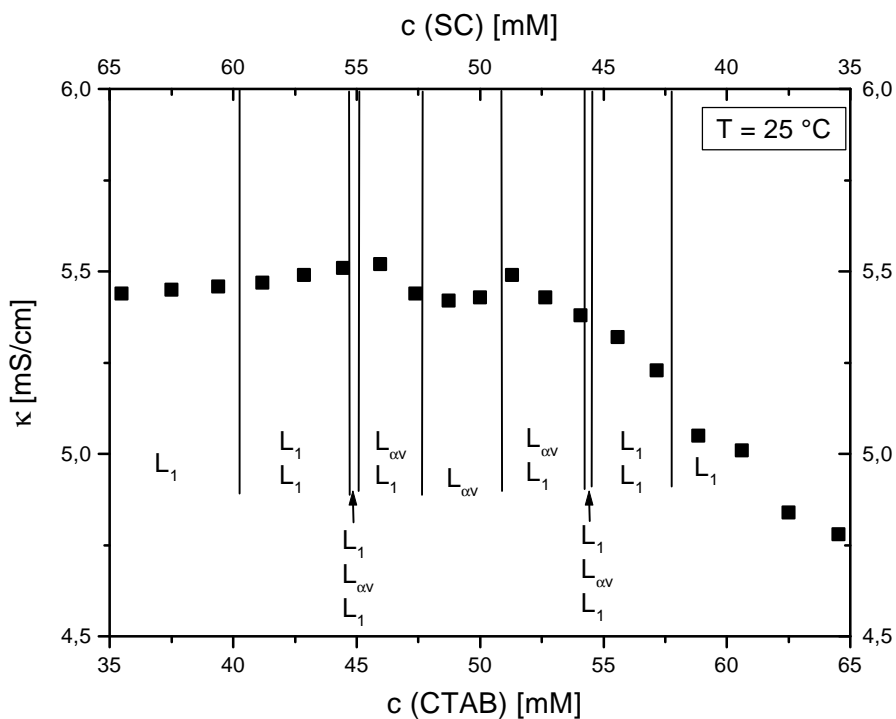


Abb. 19: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems CTAB / SC / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

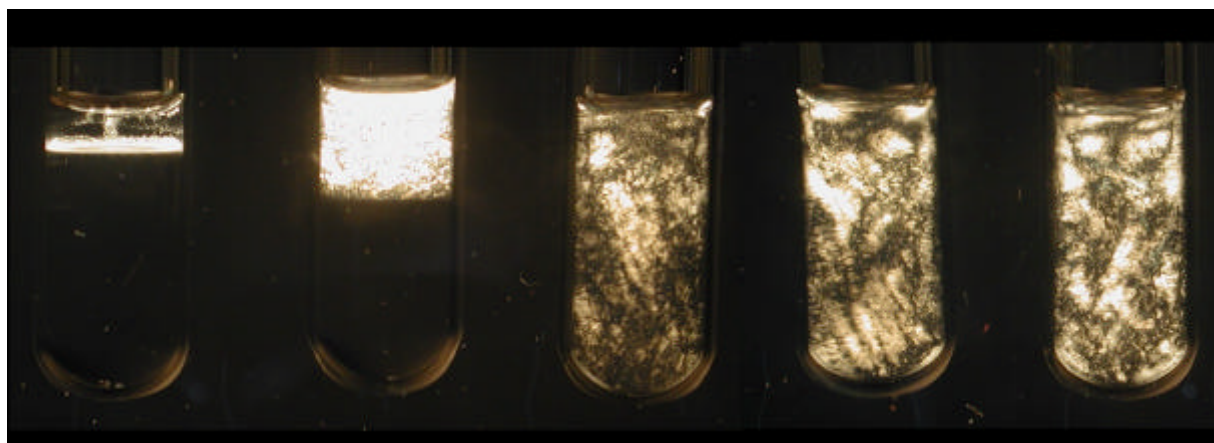


Abb. 20: Aufnahme von Proben des Systems CTAB / SC / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen gekreuzten Polarisatoren (von links nach rechts: $x_{\text{CTAB}} = 0,45; 0,46; 0,48; 0,49$ und $0,5$)

In Abb. 20 sind Aufnahmen von Proben des Systems CTAB/SC/Wasser zwischen gekreuzten Polarisatoren dargestellt. Anhand der Probe mit $x_{\text{CTAB}} = 0,45$ kann man sehr gut erkennen,

daß hier ein Dreiphasengebiet der Abfolge $L_1/L_\alpha/L_1$ vorliegt. Auch erkennt man hier anhand der Doppelbrechung, daß hier eine vesikuläre Phase im Bereich der Äquimolarität vorliegt. Hier erfolgt wiederum bei äquimolarem Tensidverhältnis keine Präzipitatbildung. Bei Präzipitaten in katanionischen Tensidsystemen können zum einem kollabierte Vesikel vorliegen. Zum anderen sind auch kristalline Präzipitate der Tensiddoppelschichten denkbar. Eine Unterscheidung der beiden Fälle könnte durch DSC Messungen belegt werden. In diesem System deutet schon der geringe Abfall der Leitfähigkeit in der Vesikelphase darauf hin, daß die Vesikelmembran im fluiden Zustand vorliegt und eine hohe Dynamik aufweist. Durch diese thermische Undulationen der Tensiddoppelschichten können die Vesikelsysteme stabilisiert werden^[125,126] und es kommt nicht zur Fusion der Vesikel. Daher ist es hier auch auszuschließen, daß es bei Raumtemperatur zur Bildung eines kristallinen Präzipitates kommt.

Rheologie

Die Abb. 21 und 23 zeigen die Rheogramme der mizellaren Phase bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM bei 25 °C. Bei der Zusammensetzung der Proben wurde das Verhältnis von anionischem zu kationischem Tensid variiert, im ersten Fall 35 mM CTAB zu 65 mM SC und im zweiten Fall 65 mM CTAB zu 35 mM SC. Diese beiden mizellaren Lösungen zeigen ein stark viskoelastisches Verhalten. Dieses Verhalten kann durch das Maxwell Modell für viskoelastische Flüssigkeiten beschrieben werden (siehe Kap. 2.2). Bei doppellogarithmischer Auftragung steigen in beiden Fällen für Frequenzen von $\nu < 2\pi/\tau$ Speichermodul G' mit +2 und Verlustmodul G'' mit +1 an. Die Nullviskositäten η^0 der beiden Systeme unterscheiden sich stark mit der unterschiedlichen Aufladung des Systems. Im Falle des Überschusses an kationischen Tensids CTAB beträgt $\eta^0 = 39,5$ Pas, im Falle des Überschusses an anionischen Tensids SC ist $\eta^0 = 8,6$ Pas. Die Strukturrelaxationszeit der Systeme läßt sich aus dem Schnittpunkt von Verlust- mit Speichermodul berechnen und beträgt im ersten System 25,1 s und im zweiten 62,8 s.

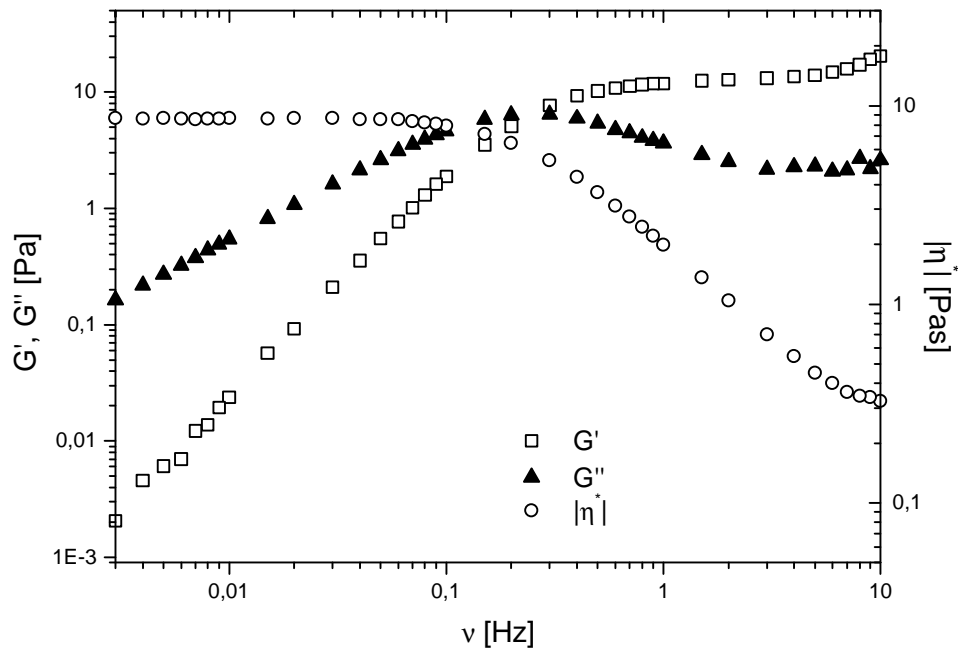


Abb. 21: Rheogramm einer mizellaren Lösung mit 35 mM CTAB und 65 mM SC bei $T = 25^\circ\text{C}$

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des rheologischen Verhaltens von viskoelastischen Flüssigkeiten nach dem Maxwell-Modell stellt der Cole-Cole-Plot^[127,128] dar, bei dem der Verlustmodul gegen den Speichermodul aufgetragen wird (Abb. 22 und 24).

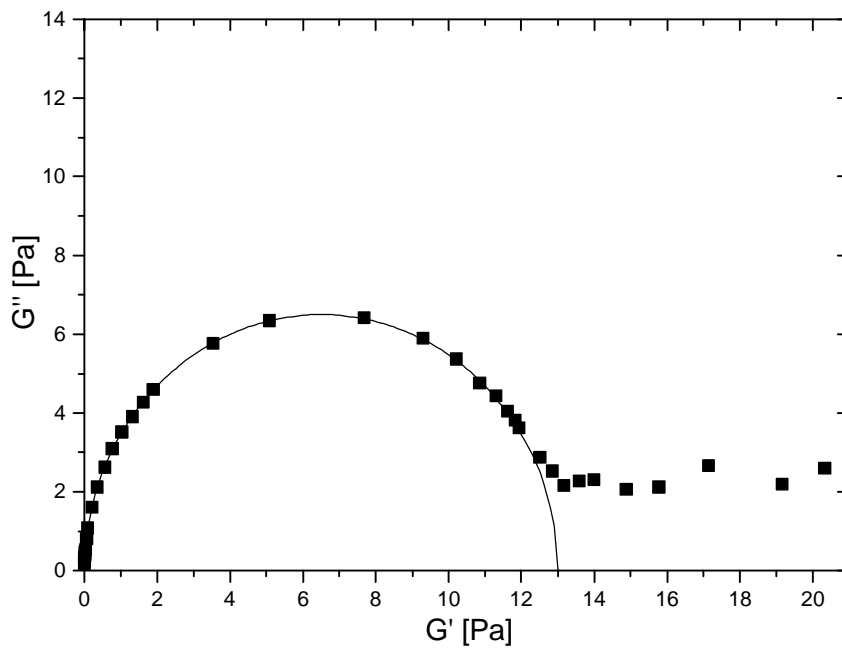


Abb. 22: Cole-Cole-Auftragung des Systems 35 mM CTAB und 65 mM SC bei $T = 25^\circ\text{C}$

Für ein Verhalten nach dem Maxwell-Modell ergeben sich bei dieser Auftragung Halbkreise. Den Wert für G^0 erhält man aus dieser Darstellung nach folgender Formel:

$$G'' = \left(G^0 \cdot G' - (G')^2 \right)^{0,5} \quad (38)$$

Somit ergibt sich im System 35 mM CTAB und 65 mM SC ein G^0 von 13 Pa und im zweiten System ist $G^0 = 22,5$ Pa.

Bei sämtlichen rheologischen Abbildungen fällt auf, daß bei höheren Meßfrequenzen Abweichungen vom Maxwell-Verhalten auftreten. Dies kann zum einem durch das Meßsystem bedingt sein.

Andererseits zeigte sich dieses Verhalten auch bei verdünnten Lösungen von CTAB mit hohen Konzentrationen an Kaliumbromid^[129,130]. In dieser Arbeit wurde vorgeschlagen, daß gerade bei einer hohen Salzkonzentration intermizellare Verzweigungen der stäbchenförmigen Mizellen auftreten, welche das rheologische Verhalten beeinflussen. Auch können solche Abweichungen vom idealen Maxwell – Verhalten bei Stäbchenmizellensystemen aufgrund der Dynamik dieser Systemen zu finden sein. Dieses läßt sich auf die Spaltung und anschließende Rekombination der einzelnen Stäbchenmizellen zurückführen.

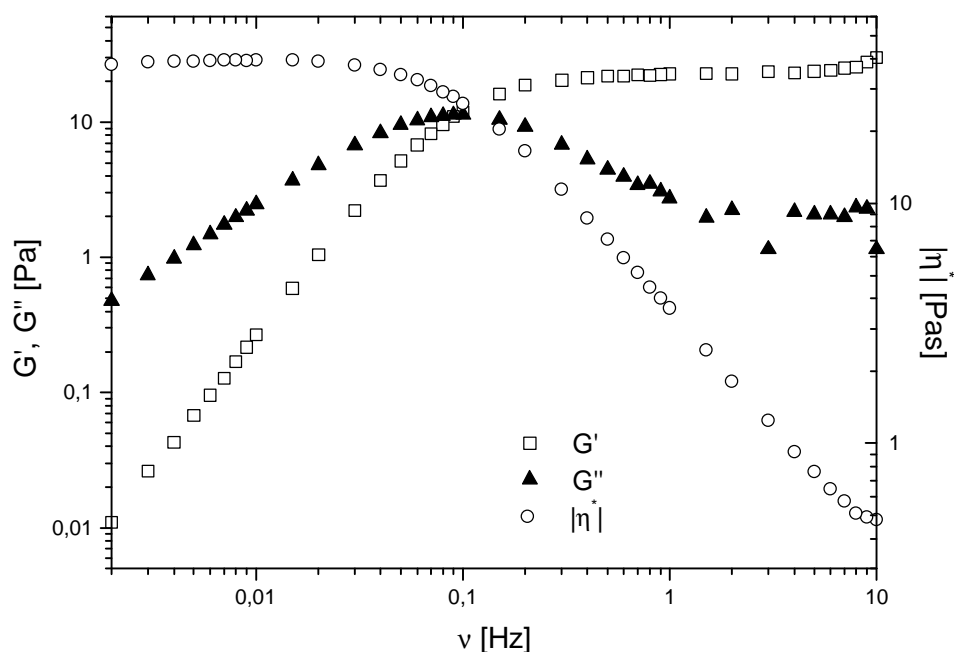


Abb. 23: Rheogramm einer mizellaren Lösung mit 65 mM CTAB und 35 mM SC bei $T = 25^\circ\text{C}$

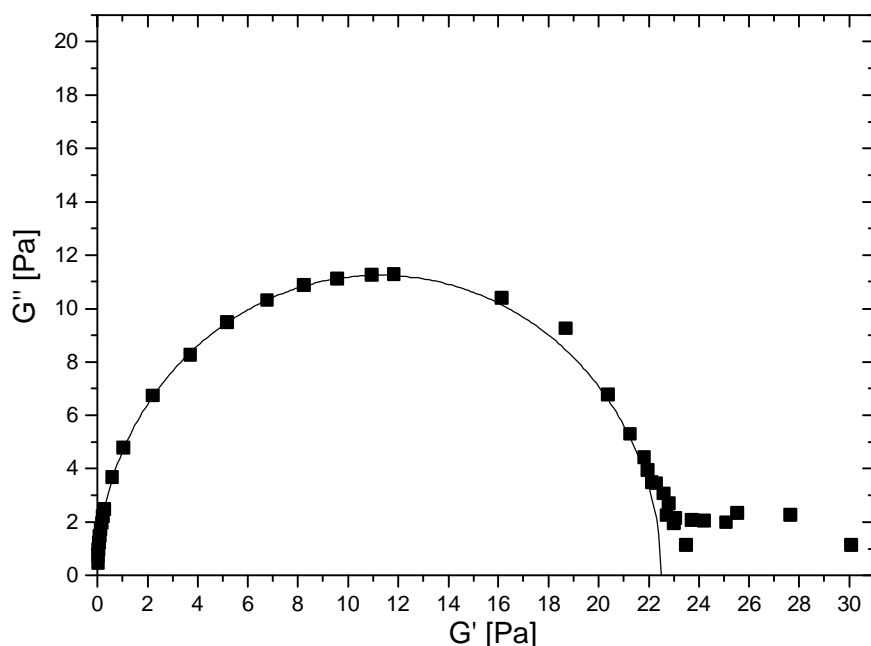


Abb. 24: Cole-Cole-Auftragung des Systems 65 mM CTAB und 35 mM SC bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.6 Systeme aus Alkyltrimethylammoniumbromid und Natrium-Texapon N₇₀ (TexNa)

Bei Texapon N₇₀ handelt es sich um das Natriumsalz eines Dodecylethersulfates. Dieses anionische Tensid wurde im folgenden mit den kationischen Tensiden der Klasse der Alkyltrimethylammoniumbromide gemischt. Es wurden Schnitte durch die Phasendiagramme bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bei einer Temperatur von 25 °C angefertigt. Bei sämtlichen Phasendiagrammen mit Texapon N₇₀ ist jedoch zu beachten, daß es sich dabei um keine exakt definierte Verbindung handelt. Für den Ethoxyierungsgrad des Texapon kann nur ein Mittelwert von 2-3 angegeben. Dies bedeutet nun, daß auch Verbindungen mit einer größeren oder kleineren Anzahl von Ethoxy - Einheiten vorliegen und es sich letztlich bei Texapon eine Mischung verschiedener Verbindungen handelt.

4.3.1 System Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Natrium-Texapon (TexNa)

Ausgehend von einer 100 mM TexNa Lösung wurde der Anteil an DTAB erhöht und das Phasenverhalten anhand der Leitfähigkeit untersucht (Abb. 25). Im Bereich der isotropen mizellaren L_1 Phase steigt die Leitfähigkeit linear bis zu $x_{\text{DTAB}} = 0,36$ an. Dies ist, wie in den vorher beschriebenen Systemen, auf die Freisetzung der Gegenionen bei der Bildung von Mischmizellen aus kationischen und anionischen Tensidionenpaaren zurückzuführen. Bei weiterer Zugabe von DTAB sinkt nun die Leitfähigkeit stark ab und das System wird trüb. In diesem Konzentrationsbereich von $x_{\text{DTAB}} = 0,36$ bis 0,5 werden nun Vesikel gebildet und die Abnahme der Leitfähigkeit läßt sich damit begründen, daß die Stoffmenge an Elektrolyt im Inneren der Vesikel keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Diese Abnahme ist wesentlich stärker ausgeprägt als in den vorher beschriebenen Systemen, was darauf hindeutet, daß in diesem Fall die Tensiddoppelschicht der Vesikelmembranen eine sehr geringe Permeabilität für Ionen aufweist. Ohne Vesikelbildung würde die spezifische Leitfähigkeit κ weiter linear ansteigen und im äquimolaren Verhältnis von kationischem zu anionischem Tensid ein Maximum erreichen. Nach diesem Maximum würde die spezifische Leitfähigkeit κ wieder linear abfallen.

Im Bereich von $x_{\text{DTAB}} = 0,5$ bis 0,54 kommt es nun zur Ausbildung eines Präzipitates, welches eine geringe Dichte als Wasser aufweist, und somit an der Oberfläche separiert. In diesem Fall sind die Vesikel nach außen hin ungeladen und eine etwaige Restladung der Vesikelschalen wird durch den zusätzlich vorhandenen Elektrolyten abgeschirmt. Zwischen diesen ungeladenen Vesikeln herrschen nun keine repulsiven Wechselwirkungen mehr, so daß es zur Kondensation der einzelnen Vesikel zu einem Vesikelpräzipitat kommt.

Wird nun der Stoffmengenanteil x_{DTAB} weiter erhöht, so gelangt man wieder in den vesikulären Bereich von $x_{\text{DTAB}} = 0,55$ bis 0,66. Nach Überschreiten des Maximums der Leitfähigkeit bei $x_{\text{DTAB}} = 0,66$ nimmt im Bereich der isotropen L_1 Phase die Leitfähigkeit linear ab.

Bemerkenswert an dem Phasenverhalten dieses Systems ist, daß zwischen der L_1 und der $L_{\alpha v}$ Phase kein Zweiphasengebiet, wie es nach der Phasenregel für einen Übergang erster Ordnung zu erwarten wäre, gefunden wurde. Es wurden auch Proben in diesem Bereich der Zusammensetzung angesetzt und über einen längeren Zeitraum beobachtet, bei welchen keine Phasentrennung zu beobachten war. Dabei ist es natürlich durchaus denkbar, daß nahe am Übergang von der L_1 zur $L_{\alpha v}$ Phase durchaus ein Zweiphasengebiet vorliegt, welches aber

nicht in zwei makroskopisch beobachtbare Phasen auf trennt, oder es sich bei diesem Übergang hier nicht um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt.

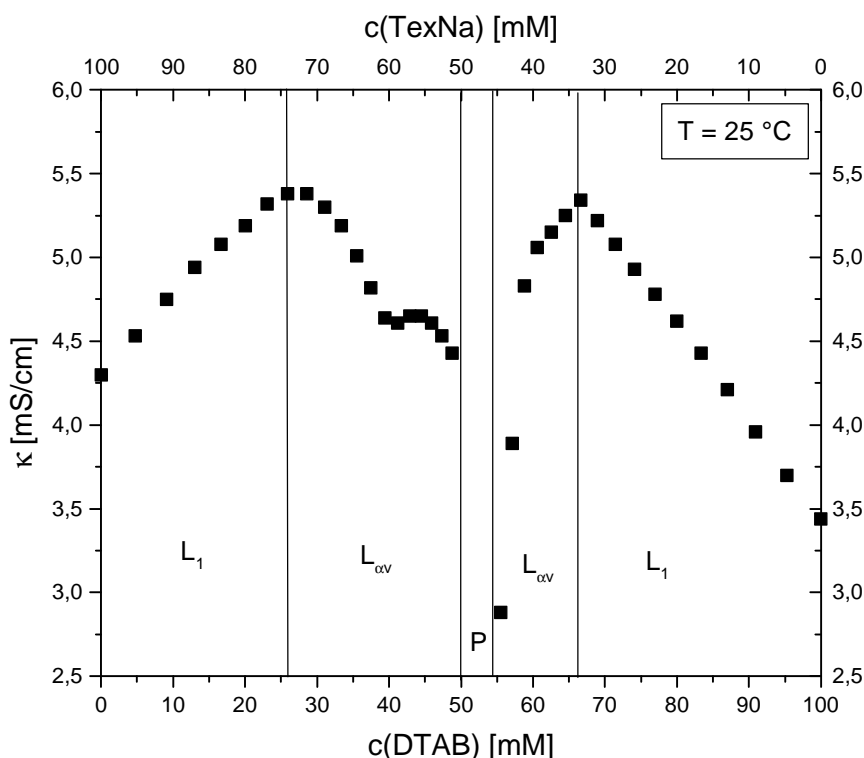


Abb. 25: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems DTAB / TexNa / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25^\circ\text{C}$

Bei vielen katanionischen Systemen ist im Bereich der mizellaren Phase ein Übergang von Kugel- zu Stäbchenmizellen verbunden mit einem Anstieg der Viskosität beobachtbar. Dieser Übergang konnte jedoch bei diesem System nicht festgestellt werden. Im Fall der reinen DTAB Lösung liegen Kugelmizellen vor, ebenso für die reine Texapon Lösung^[131]. Geht man nun vom reinen zum gemischten Tensidsystem über, so ist kein Übergang zu Stäbchenmizellen zu beobachten, aufgrund eines fehlenden Anstiegs der Viskosität. Daher muß der Packungsparameter P nach Israelachvili kleiner als 0,33 sein, was durch den großen Kopfgruppenplatzbedarf a der Texapon Moleküle zu begründen ist. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der Texapon Moleküle im Vergleich zu den DTAB Molekülen ist jedoch ein Abweichen von der perfekten Kugelgestalt der Aggregate zu erwarten. Es ist stark anzunehmen, daß die Mischmizellen aus DTAB und Texapon als Ellipsoide vorliegen.

4.3.2 System Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) und Natrium-TEXAPON (TexNa)

Im Vergleich zu dem in Kap. 4.3.1 beschriebenen System wurde hier nun das kationische Tensid TTAB, mit einer um zwei CH_2 -Gruppen längeren Kohlenwasserstoffkette, verwendet. Bei diesem System steigt die Leitfähigkeit (Abb. 26) in der isotropen mizellaren L_1 Phase wiederum linear an. Die Bildung von Vesikeln setzt jedoch schon ab $x_{\text{TTAB}} = 0,2$ ein, verbunden mit einer starken Zunahme der Trübung. Da die Leitfähigkeit erst bei $x_{\text{TTAB}} = 0,26$ ein Maximum erreicht, ist es denkbar, daß in diesem Bereich ein Zweiphasengebiet vorliegt. Diese Zweiphasengebiet trennt, wie im vorher beschriebenen System, aber nicht makroskopisch in zwei Phasen auf. Im Bereich der vesikulären Phase bis $x_{\text{TTAB}} = 0,49$ sinkt nun die Leitfähigkeit aufgrund der Vesikelbildung stetig ab. Bei nahezu äquimolarem Verhältnis von kationischen zu anionischem Tensid von $x_{\text{TTAB}} = 0,49$ bis 0,54 kommt es wiederum zur Ausbildung einer kondensierten Vesikelphase, welches an der Oberfläche separiert.

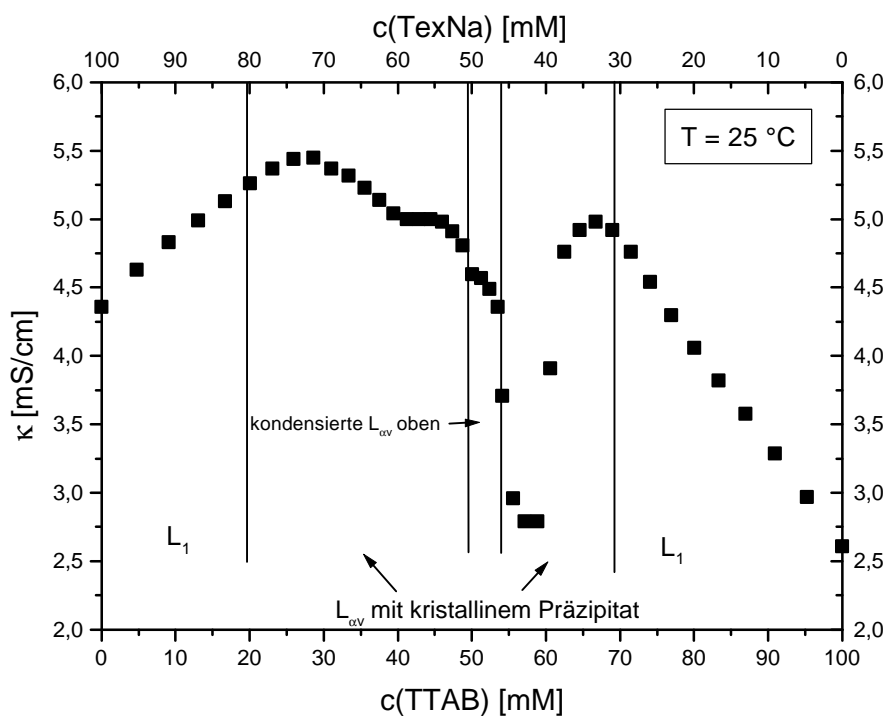


Abb. 26: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems TTAB / TexNa / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25^\circ\text{C}$

Bei weiterer Erhöhung des Stoffmengenanteils x_{TTAB} kehrt sich nun der Phasenverlauf um, und man befindet sich im Bereich von $x_{\text{TTAB}} = 0,55$ bis 0,69 in der vesikulären Phase. Wird nun der Anteil an TTAB weiter erhöht, so gelangt man wieder in die isotrope mizellare L_1 Phase, verbunden mit einem linearen Abfall der Leitfähigkeit. Dieser Abfall ist im

Vergleich zu Abb. 23 stärker ausgeprägt, da TTAB im Vergleich zu DTAB eine geringere cmc aufweist, und somit die Monomerkonzentration in diesem System auch geringer ist, was auch zu einer niedrigeren Leitfähigkeit führt.

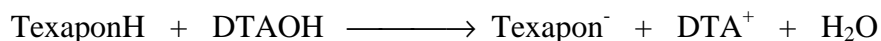
Eine weitere Besonderheit in diesem System liegt in der Ausbildung eines kristallinen Niederschlages im Bereich der vesikulären Phase. Dieser Niederschlag ist jedoch erst nach einigen Tagen beim Tempern der Proben einer Temperatur von 25 °C zu beobachten. Auf diese Beobachtung wird später noch genauer bei den Messungen der Wärmeﬂußkalorimetrie (DSC) eingegangen.

4.7 Systeme aus Alkyltrimethylammoniumhydroxid und Texapon N₇₀ (TexH)

Das Natriumsalz des Texapon N₇₀ wurde durch Ionenaustausch in die protonierte Form überführt, ebenso wurde bei den kationischen Tensiden das Gegenion Bromid gegen das Hydroxidion ausgetauscht. Beide Tenside sind in der salzfreien Form gut löslich in Wasser im Vergleich zu den Alkylcarbonsäuren. Es wurden Schnitte durch die Phasendiagramme bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bei einer Temperatur von 25 °C angefertigt.

4.4.1 System Dodecyltrimethylammoniumhydroxid (DTAOH) und TexaponH (TexH)

Der Schnitt durch das Phasendiagramm von DTAOH / TexH / Wasser (Abb. 27) bei einer konstanten Gesamttensidkonzentration von 100 mM wurde mit Hilfe der Leitfähigkeit untersucht. Im Gegensatz zu dem entsprechenden System mit Salz zeigt sich hier bei Zugabe von DTAOH Lösung zu einer TexH Lösung ein Abfall der Leitfähigkeit. Der Grund dafür ist, daß die in der TexH Lösung vorliegenden H⁺-Ionen durch die OH⁻-Ionen aus der DTAOH-Lösung neutralisiert werden:



Durch die Neutralisation sinkt ebenso der pH – Wert der Lösung ab. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit in diesem System verläuft linear und die Leitfähigkeit erreicht bei äquimolarem Verhältnis von anionischem zu kationischen Tensid ein Minimum. Bei weiterer Erhöhung des Stoffmengenanteils an DTAOH steigt die Leitfähigkeit wieder linear an. An den Phasengrenzen ist kein Knickpunkt in der Leitfähigkeit zu detektieren, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen salzhaltigen Systemen. Dies ist darauf zurück zu führen, daß hier nun als überschüssige Gegenionen nur H⁺ oder OH⁻ vorliegen, welche ein sehr hohe

Leitfähigkeit aufweisen, so daß ein etwaiger Knickpunkt bei einem Phasendiagramm wenn überhaupt nur sehr schwer zu beobachten ist.

Die Phasensequenz ähnelt in diesem System der Phasensequenz des salzfreien Systems. Die isotrope mizellare L_1 Phase erstreckt sich von $x_{\text{DTAOH}} = 0$ bis 0,27 und weist nahezu die Viskosität von Wasser auf. Ab $x_{\text{DTAOH}} = 0,27$ gelangt man in die vesikuläre Phase, welche sich über den Äquimolaritätspunkt hinaus bis zu $x_{\text{DTAOH}} = 0,64$ erstreckt. Die vesikuläre Phase ist leicht trüb und relativ niedrigviskos. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist eine leichte Strömungsdoppelbrechung zu beobachten, was als Indiz für das Vorliegen von Vesikeln zu werten ist.

In der Abfolge der Phasen fällt hier wiederum auf, daß zwischen der L_1 und der $L_{\alpha v}$ Phase kein Zweiphasengebiet, welches makroskopische Phasenseparation zeigt, zu finden ist. Dies kann man wahrscheinlich auch darauf zurückführen, daß hier aufgrund der Vielzahl der möglichen vorliegenden Verbindungen eher ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Die in Abb. 27 eingezeichneten Phasenlinien sind daher nicht als exakte Phasengrenzen zu sehen.

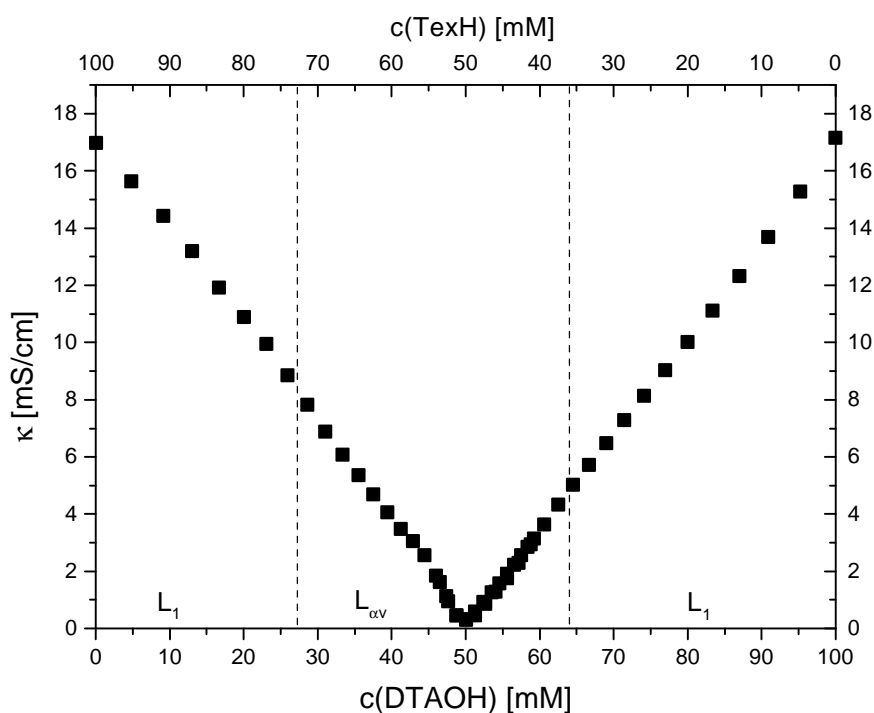


Abb. 27: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems DTAOH / TexH / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ein wesentlicher Unterschied des salzfreien Systems zum salzhaltigen liegt aber im Bereich der Äquimolarität vor. Bei dem untersuchten System ohne Salz zeigt sich, daß es nicht zur Bildung einer kondensierten Vesikelphase kommt. Aufgrund der Zusammensetzung der

Doppelmembran der Vesikel, welche nicht exakt dem Einwaageverhältnis von 1 : 1 entspricht, wird entweder das kationische oder das anionische Tensid in der äußeren Schale der Vesikel angereichert sein. Dadurch weisen die Vesikel nach außen hin eine Ladung auf. Diese Ladungen der Vesikel werden hier nicht mehr durch den Elektrolyten abgeschirmt und somit Überwiegen die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Vesikeln, wodurch eine Kondensation der Vesikel verhindert wird.

Allein durch die Ladung der Vesikel läßt sich jedoch nicht die gemessene Leitfähigkeit am Äquimolaritätspunkt von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erklären. Dieser Wert ist schon so hoch, daß es sich dabei um etwaige ionische Verunreinigungen (z. B. durch nicht vollständigen Ionenaustausch oder wahrscheinlicher um Verunreinigung des technischen Produktes Texapon N70) handeln muß.

4.4.2 System Tetradecyltrimethylammoniumhydroxid (TTAOH) und TexaponH (TexH)

In Abb. 28 wird der Schnitt durch das Phasendiagramm des System TTAOH / TexH / Wasser gezeigt. Die niedrigviskose, isotrope L_1 Phase erstreckt sich bis $x_{\text{TTAOH}} = 0,2$, die Proben sind transparent und zeigen keine Doppelbrechung. In diesem Bereich nimmt auch die Leitfähigkeit, aufgrund der Neutralisierung der stark sauren Texapon Lösung mit der stark basischen TTAOH Lösung, linear ab. Diese Abnahme der Leitfähigkeit ist auch im Bereich der vesikulären Phase von $x_{\text{TTAOH}} = 0,21$ an bis hin zur Äquimolarität zu verzeichnen. Innerhalb der L_1 Phase, sowohl im Bereich des TexH Überschusses als auch im Bereich des TTAOH Überschusses, ist kein makroskopisch beobachtbarer Anstieg der Viskosität zu verzeichnen, was auf die Bildung von Stäbchenmizellen hindeuten würde. Die $L_{\alpha v}$ Phase erstreckt sich hier von $x_{\text{TTAOH}} = 0,21$ bis 0,61. Die $L_{\alpha v}$ Phase ist im Vergleich zur L_1 Phase trüb und zeigt eine leichte Strömungsdoppelbrechung. Diese $L_{\alpha v}$ Phase und ist wiederum nicht durch ein makroskopisch beobachtbares Zweiphasengebiet von der L_1 Phase abgetrennt, auch zeigt sich kein Knickpunkt in der Leitfähigkeit. Dieses Phänomen wurde bereits in Kap. 4.4.1 beschrieben und die Erklärung dafür trifft auch hier zu. Das Minimum der Leitfähigkeit liegt bei äquimolarem Verhältnis von kationischem zu anionischem Tensid mit einem Wert von rund 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, was wiederum auf etwaige Verunreinigungen des technischen Produktes Texapon N₇₀ zurückzuführen ist. Auch zeigt es sich wiederum bei diesem salzfreien System, daß im Bereich der Äquimolarität keine kondensierte Vesikelphase ausgebildet wird.

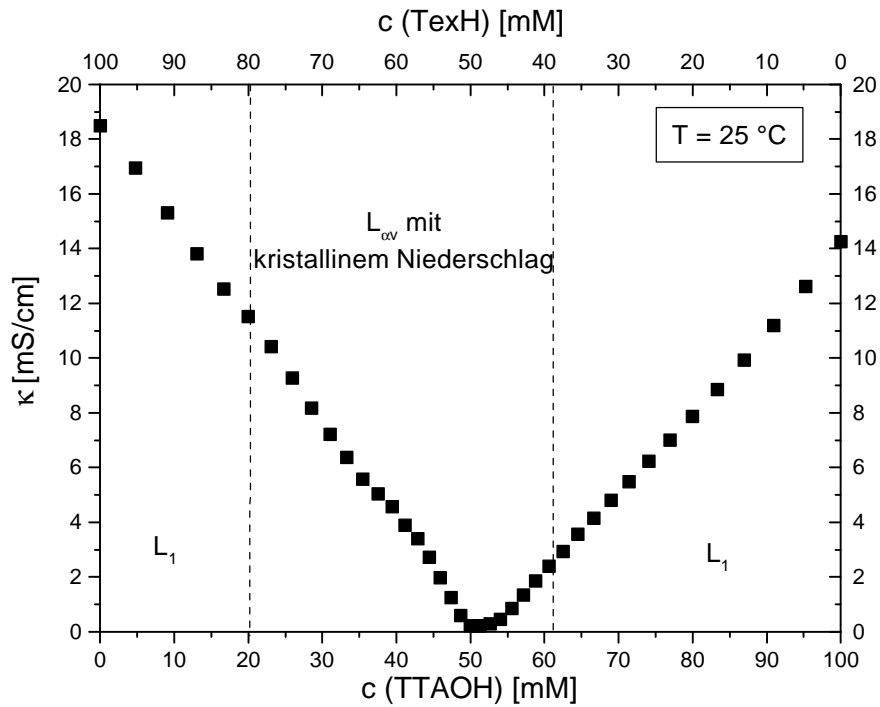


Abb. 28: Schnitt durch das Phasendiagramm des Systems TTAOH / TexH / Wasser bei konstanter Gesamttensidkonzentration von 100 mM und $T = 25\text{ °C}$

Es zeigte sich jedoch, daß im sich Bereich der vesikulären Phase bei Temperierung bei 25 °C nach mehreren Tagen ein Niederschlag am Boden absetzt. Dies konnte auch durch DSC Messungen belegt werden.

4.5 Untersuchung des Temperaturverhaltens der katanionischen Tensidsysteme

In den katanionischen Systemen ist oft die Ausbildung von Präzipitaten zu beobachten. Die Systeme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen dies zumeist bei äquimolarem Verhältnis von kationischen zu anionischem Tensid. Aufgrund der Ionenpaarbildung sind hier die repulsiven Wechselwirkungen sehr gering, und diese ungeladenen Systeme können kollabieren.

4.5.1 DSC Messungen an den Systemen der Alkyltrimethylammoniumbromide und Alkylcarbonsäuresalzen

In Abb. 29 werden die Heizkurven der DSC Messungen an katanionischen Systemen dieser einkettigen Tensid gezeigt. Dabei wurde die Kettenlänge des kationischen Tensides variiert und dieses im äquimolarem Verhältnis mit dem anionischen Tensid Natriumlaurat gemischt. Der Hauptübergang in diesem System stellt das Schmelzen der Kohlenwasserstoffketten dar. Dabei gehen die Tensidketten vom kristallinen β -Zustand in den fluiden α -Zustand über. Dieser Übergang wurde detailliert bei Phospholipiden untersucht und wurde auch in vielen anderen katanionischen Systemen gefunden^[133].

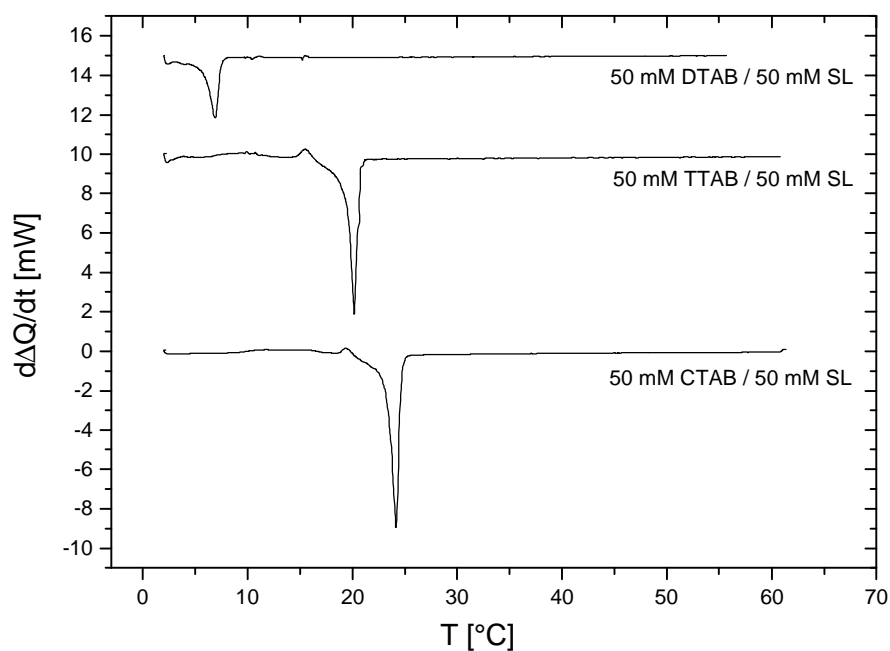


Abb. 29: DSC Messungen an den Systemen 50 mM C_x TAB / 50 mM SL verschiedenen Kettenlängen; Heizkurven bei konstanter Heizrate von 0,2 K/min (y-Achse zur besseren Darstellung verschoben)

Mit steigender Kettenlänge findet man den Übergang, welcher in den Heizkurven der DSC Messung als scharfer Peak zu beobachten ist, zu größerer Temperatur verschoben und auch die für den Übergang notwendige Enthalpie steigt an (s. Tab 3). Die Übergangstemperatur liegt im System DTAB/SL bei 7 °C, im System TTAB/SL bei 20 °C und im System CTAB/SL bei 24 °C. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Tensidketten nehmen mit steigender Kettenlänge zu, so daß eine höhere Temperatur nötig ist, um diese Wechselwirkungen zu überwinden. Vergleicht man diese Werte, mit den Messungen an den entsprechenden Systemen ohne Salz^[34,132], so fällt auf, daß das Salz nur einen sehr geringen Einfluß auf die Kristallinität der Tensidketten in diesen Systemen hat.

System (mit Salz)	T _m [°C]	ΔH _m [kJ/mol]	System (ohne Salz)	T _m [°C]	ΔH _m [kJ/mol]
DTAB/SL	7	17	DTA-L	9	27,5
TTAB/SL	20	30	TTA-L	20,5	35
CTAB/SL	24	36	CTA-L	25	37,5

Tab. 3: Schmelztemperaturen T_m und Schmelzenthalpien ΔH_m für den **b-a**-Übergang der Alkyltrimethylammoniumlaurate mit und ohne Elektrolyt (Daten des salzfreien Systems entnommen aus [34])

4.5.2 DSC Messungen an den Systemen aus Alkyltrimethylammoniumbromid und Natrium-Texapon N₇₀ (TexNa)

Die Lösungen der Systeme aus C_xTAB und TexNa bei äquimolarer Zusammensetzung zeigen bei 25 °C die Bildung einer kondensierten Vesikelfase. Dieses Vesikelpräzipitat besitzt jedoch unterschiedliche Eigenschaften ändert man die Kettenlänge des kationischen Tensides. Im Falle des Systems DTAB / TexNa kann man in den DSC Kurven keinen Übergang innerhalb des Meßbereiches erkennen. Bei diesem System liegen somit die Tensidketten bei Raumtemperatur im fluiden α-Zustand vor. Geht man nun zum System TTAB / TexNa über, so erkennt man, daß hier ein β-α-Übergang im Bereich von 1 bis 19 °C stattfindet. Der endotherme Peak in der Heizkurve zeigt einen Hauptpeak bei 4,5 °C mit einer ausgedehnten „Schulter“. Diese relative breite Übergang ist darauf zurückzuführen, daß es sich bei TexNa um keine exakt definierte Verbindung handelt, und somit auch kein schmaler Übergang für das Schmelzen der Tensidketten zu erwarten ist.

Neben diesem Übergang erfolgt noch ein weiterer Übergang bei 32,6 °C verbunden mit einer endothermen Enthalpie, die jedoch vom Betrag her wesentlich kleiner ist als daß es sich

hierbei um das Schmelzen der Tensidketten handeln könnte. Vielmehr könnte es sich möglicherweise dabei um das Aufschmelzen des Oberflächengitters der Vesikel handeln. Die Ionenpaare aus kationischem und anionischem Tensid sind stärker dissoziiert und die Fluidität und die Permeabilität der Vesikelmembranen wird dadurch weiter erhöht.

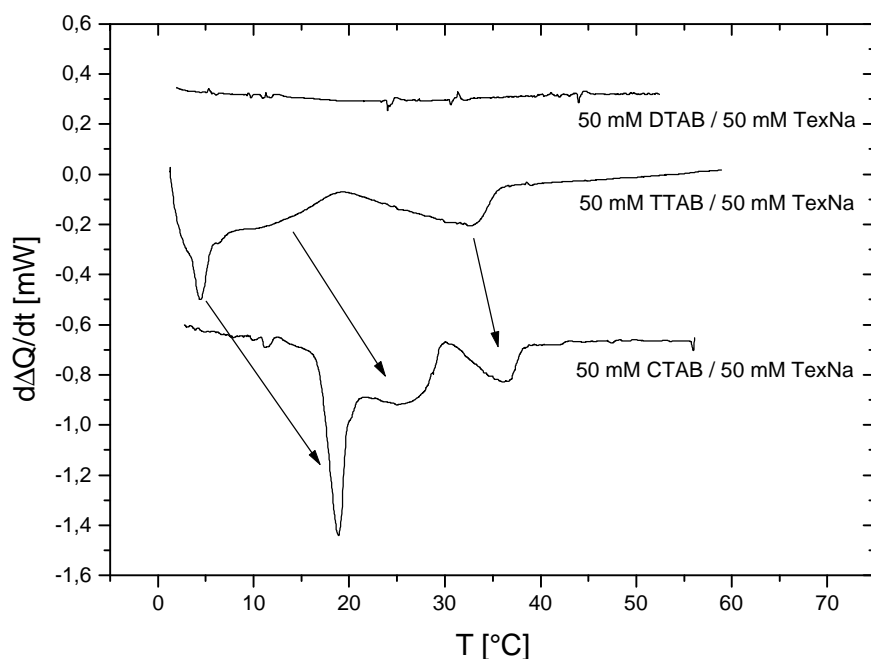


Abb. 30: DSC Messungen an den Systemen 50 mM C_x TAB / 50 mM TexNa bei verschiedenen Kettenlängen; Heizkurven bei konstanter Heizrate von 0,2 K/min (y-Achse zur besseren Darstellung verschoben)

Betrachtet man nun die Heizkurve des Systems CTAB / TexNa, so zeigt sich, daß sämtliche Übergänge zu höheren Temperaturen verschoben sind (siehe Pfeile in Abb. 30). Das endotherme Signal der Heizkurve für den Übergang vom β -Zustand in den α -Zustand erstreckt sich hier über einen Bereich von 13 – 30 °C, wobei wieder ein Hauptpeak (19 °C) mit einer breiten „Schulter“ zu beobachten ist. Der Nebenübergang ist auch leicht zu höherer Temperatur verschoben und liegt bei diesem System bei 36 °C. Die Werte für die Übergangstemperaturen und die damit verbundenen Enthalpien sind nochmals in Tab. 4 zusammengefaßt.

System	Hauptübergang (Peak) [°C (°C)]	Enthalpie ΔH_m [kJ/mol]	Nebenübergang (Peak) [°C (°C)]	Enthalpie ΔH_m [kJ/mol]
CTAB / TexNa	13-30 (19)	13,7	30-38 (36,1)	2,5
TTAB / TexNa	1-19 (4,5)	9,5	20-35 (32)	5
DTAB / TexNa	-	-	-	-

Tab. 4: Schmelztemperaturen T_m und Schmelzenthalpien ΔH_m für den **b-a**-Übergang und den Nebenübergang der Systeme $C_x\text{TAB} / \text{TexNa}$ (50/50)

Vergleicht man das TTAB System mit CTAB System so fällt auf, daß die Übergänge bei dem zweiten in einem schmalen, aber immer noch recht breiten Temperaturbereich stattfinden. Dies kann mitunter auf die Reinheit der verwendeten Tenside und die Tatsache, daß es sich bei Texapon um ein Tensidgemisch handelt, zurückzuführen sein.

4.5.3 DSC Messungen an den Systemen aus Alkyltrimethylammoniumhydroxiden ($C_x\text{TAOH}$) und Texapon N₇₀ – H (TexH)

In den salzfreien Systemen $C_x\text{TAOH} / \text{TexH}$ (Abb. 31) findet man wiederum für das System mit der kürzeren Kettenlänge DTAOH / TexH keinen thermischen Übergang. Im Falle der Systeme TTAOH / TexH bzw. CTAOH / TexH ist für die Heizkurve ein endothermer Übergang zu verzeichnen, welcher als β - α -Übergang zugeordnet werden kann. Der Temperaturbereich für diesen Übergang ist in beiden Systemen nahezu identisch mit dem für die oben beschriebenen salzhaltigen Systeme. Auch die Lage des Peaks für den Hauptübergang (4,2 °C bei TTAOH und 20,4 °C bei CTAOH), sowie die Enthalpie dieses Überganges, wird nur minimal durch den Salzgehalt beeinflusst. Die Breite der Schmelzpeaks in den Systemen CTAOH / TexH und TTAOH / TexH spricht wieder stark dafür, daß es sich bei dem verwendeten Texapon um ein Gemisch verschiedener Verbindungen handelt.

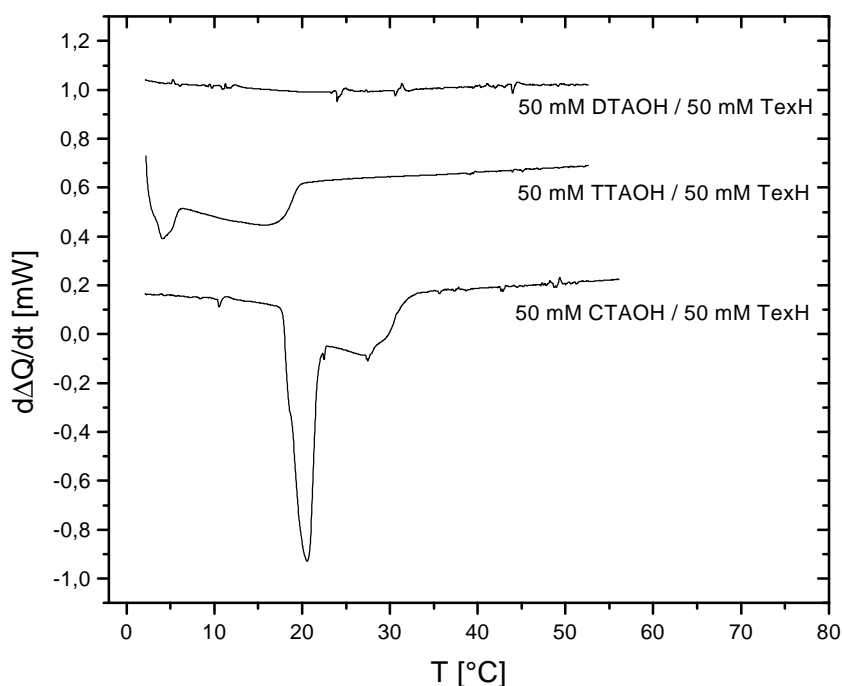


Abb. 31: DSC Messungen an den Systemen 50 mM C_x TAOH / 50 mM TexH bei verschiedenen Kettenlängen; Heizkurven bei konstanter Heizrate von 0,2 K/min (y-Achse zur besseren Darstellung verschoben)

Erstaunlicher weise ist im Falle des salzfreien Systems kein Nebenübergang bei höherer Temperatur zu beobachten.

Präzipitatbildung in den salzfreien Systemen aus C_x TAOH und TexH

Werden die vesikulären Lösungen von TTAOH / TexH bei äquimolarer Zusammensetzung über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur temperiert, so kann man die Bildung eines Niederschlages beobachten. Diese Präzipitatbildung konnte auch mit Hilfe von DSC Messungen untersucht werden. Dabei wurden die Probe nach verschiedenen langen Zeiten erneut gemessen. In Abb. 32 sind die Heizkurven bei einer Heizrate von 0,2 K/min dargestellt. Diese zeigen im Bereich von 1 – 20 °C den Hauptübergang, welcher wie oben beschrieben, typisch für das Schmelzen der Kohlenwasserstoffketten der katanionischen Tensidionenpaare ist. Dieser breite Schmelzpeak stellt den Übergang von kristallinen Ketten (β -Zustand) zu fluiden Ketten (α -Zustand) dar.

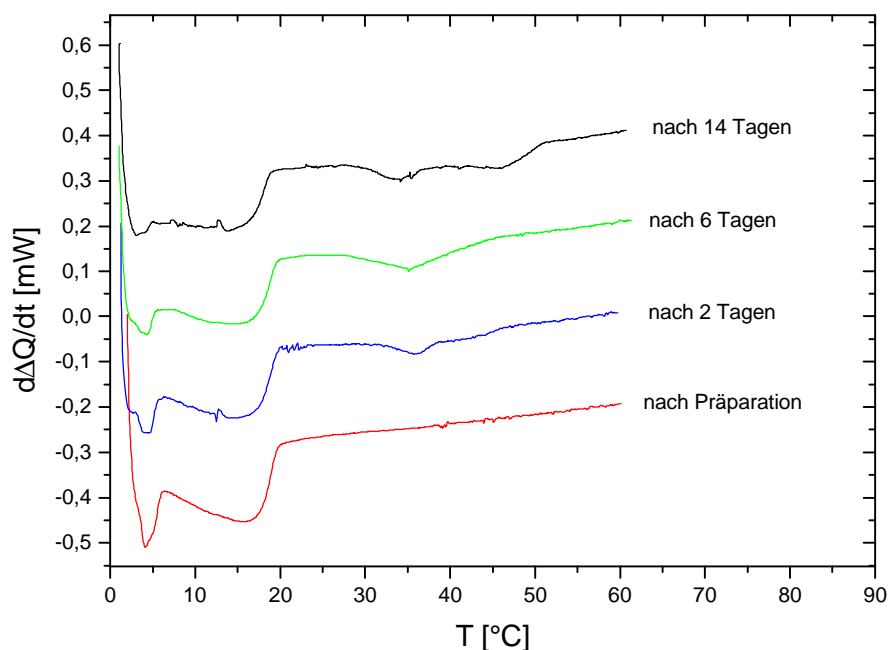


Abb. 32: DSC Messungen am System 50 mM TTAOH / 50 mM TexH nach verschiedenen langer Temperierung der Proben bei Raumtemperatur, Heizkurven bei konstanter Heizrate von 0,2 K/min (y-Achse zur besseren Darstellung verschoben)

Neben diesem Hauptübergang zeigen die Heizkurven der Messung an der zwei Tage temperierten Proben einen weiteren Übergang bei 35 °C. Dieser ist bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie der Hauptübergang, vergleicht man die Enthalpien der beiden Übergänge. Gleichzeitig läßt makroskopisch beobachten, daß es zur Bildung eines kristallinen Niederschlag kommt, welcher als Bodensatz im Reagenzglas vorliegt. Das Volumen dieses Niederschlags nimmt auch im Zuge der Zeit zu und der zu beobachtende endotherme Übergang in der DSC Kurve gewinnt an Intensität und Schärfe. Sogar nach zwei Wochen ist noch kein stationärer Zustand erreicht und dieser Nebenübergang spaltet in zwei Peaks bei 35 und 45 °C auf. Aufgrund dieser Zeitabhängigkeit wird es sich bei diesem Übergang nicht um das Schmelzen eines zweidimensionalen Oberflächengitters handeln. Vielmehr könnte es im Zuge der Zeit zu einer Bildung eines kristallinen Präzipitates, vergleichbar mit einer L_β -Phase, kommen. Jedoch spricht gegen diese Vermutung, daß die Enthalpie für einen solchen Übergang zu gering ist. Auch ist es bisher noch unklar, warum dieser Übergang nach längerer Zeit in zwei Peaks aufspaltet. Für eine derartige Aufspaltung müßten sich unterschiedliche kristalline Phasen und damit verbundene Übergänge ergeben.

5. Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung in katanionischen Tensidsystemen

Im vorangegangenen Kapitel und auch die Literaturstellen in Kap. 1 zeigen, daß das Phasenverhalten von katanionischen Tensidsystemen eine große strukturelle Vielfalt aufweist. Bei der Betrachtung des Phasenverhaltens geht man jedoch immer davon aus, daß man sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Wie und auf welchem Weg dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, war bisher Bestandteil weniger Arbeiten.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, einen Einblick in den strukturellen Übergang von einer mizellaren zu einer Vesikelphasen zu erhalten. Der Dynamik der Vesikelbildung wird insofern eine große Bedeutung beigemessen, als daß man daraus Rückschlüsse auf die Stabilität der erhaltenen Vesikelsysteme ziehen kann. Dies ist in Hinblick auf die Anwendung von Vesikeln als „Mikroreaktoren“ oder als Agentien zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen von großem Interesse.

Für kinetische Untersuchungen des Überganges von Mizellen zu Vesikeln sind katanionische Tensidsysteme besonders geeignet, da man hier bei konstanter Gesamtkonzentration nur durch Änderung der Zusammensetzung in die Vesikelphase gelangen kann. Ein weiterer Vorteil der katanionischen Systeme liegt darin, daß Vesikel schon bei einer sehr geringen Gesamtkonzentration (nur wenig oberhalb der cmc der Mischung) gebildet werden. Da die meisten Messungen bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM durchgeführt wurden, befindet man sich noch nicht in dem Zustand eines dicht gepackten Vesikelgeles. Diese haben zwar interessante makroskopische Eigenschaften, z. B. eine Fließgrenze, welche aber bei kinetischen Messungen durchaus von Nachteil sein können und auch die Interpretation der Ergebnisse erschweren würde.

Die Phasendiagramme in Kap. 4 zeigen, daß man ein vesikuläres katanionisches System erhalten kann, wenn man einfach eine mizellare Lösung von kationischem mit einer mizellaren Lösung von anionischem Tensid mischt. Dies erweist sich als Vorteil bei der Durchführung der kinetischen Messungen mit Hilfe der Stopped Flow Methode. Bei dieser Methode ist es rein apparativ notwendig, daß die Ausgangslösungen eine geringe Viskosität aufweisen, wie es gerade eben bei den untersuchten mizellaren Lösungen der Fall ist. Bei hochviskosen oder gar viskoelastischen Ausgangslösungen wäre eine gute Durchmischung in der Apparatur nicht gewährleistet.

Mit der Änderung der Morphologie ändern sich auch makroskopische Eigenschaften der Tensidlösungen. Schon allein die makroskopische Leitfähigkeit eines Systems liefert

Anhaltspunkte, aus denen man Rückschlüsse auf den mikroskopischen Aufbau des Systems ziehen kann. Der Übergang von Mizellen zu Vesikeln läßt sich zum Beispiel durch einen Abfall der Leitfähigkeit verfolgen, wenn die Lösung Elektrolyt oder ein ionisches Tensid enthält. Die Diffusion von Ionen ist durch die Tensiddoppelschicht der Vesikel stark gehindert, so daß eine vergleichbare mizellare Lösung eine weitaus höhere Leitfähigkeit aufweisen würde.

Durch Vesikelbildung ist auch mit einer Änderung der Trübung und der Streuung von Licht verbunden. Vesikuläre Lösungen zeigen eine deutlich stärkere Trübung als mizellare Lösungen. Auch die Streuung von Licht ändert sich, da sich die Aggregatform und vor allem die Aggregatgröße entscheidend beim Übergang von Mizellen zu Vesikel ändert.

5.1 Kinetische Untersuchungen am vesikulären System aus TTAB / SL / H₂O

5.1.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit

Beim Mischen einer 100 mM TTAB Lösung mit einer 100 mM SL Lösung gelangt man, wie aus den Phasendiagrammen ersichtlich wird, in eine vesikuläre Phase. Dieses Experiment wurde nun mit Hilfe der Stopped Flow Apparatur durchgeführt und dabei gleichzeitig die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit detektiert. In Abb. 31 ist eine erhaltene Meßkurve (in diesem Fall für die Mischung von 75 mM TTAB mit 75 mM SL) dargestellt. Die Leitfähigkeit wird dabei nicht direkt gemessen, sondern die relative Änderung der Leitfähigkeit zu einem Ausgangszustand, wie eingehend in Kap. 2.8 beschrieben wurde. Diese Messungen wurden mehrmals bei verschiedenen langen Meßzeiten wiederholt, um deren Reproduzierbarkeit nachzuweisen.

Die Meßkurve in Abb. 31 zeigt, daß die Leitfähigkeit direkt nach dem Mischen sprunghaft ansteigt. Der Grund dafür liegt in der höheren Leitfähigkeit der nun vorhandenen mizellaren Lösung im Vergleich zu der vesikulären Lösung des Endzustandes. Dieser Anstieg kann nicht zeitlich aufgelöst werden, da er bereits im Rahmen der Totzeit der Apparatur, also direkt während des Mischvorganges, einsetzt.

Nach diesem Anstieg ist ein langsamerer Abfall der Leitfähigkeit zu verzeichnen bis der Endzustand wieder erreicht ist.

Leider ist es aus den erhaltenen Meßkurven nicht direkt möglich, aufgrund der Konzeption der vorhandenen Stopped Flow Apparatur, eine qualitative Größe für die Änderung der Leitfähigkeit zu bestimmen. Dies könnte hier nur nachträglich möglich sein, in dem man die

Leitfähigkeit aus den Phasendiagrammen als Endwert und die Leitfähigkeit einer entsprechend konzentrierten Elektrolytlösung als Startwert, zur Eichung der Kurve heranzieht. Aus diesen Informationen könnte man eine quantitative Aussage über die Änderung der Leitfähigkeit treffen und einen Wert für $\Delta\kappa/\kappa$ erhalten. Jedoch ist dies bei den meisten durchgeführten Messungen nicht möglich bzw. eine äußerst vage Näherung, so daß auf eine quantitative Analyse der Meßergebnisse verzichtet wurde. Für die qualitative Analyse, hinsichtlich der Bestimmung der Relaxationszeiten, enthalten die z. B. in Abb. 33 dargestellten Meßkurven, völlig hinreichende Informationen.

Diese Meßkurven, welche keinen Absolutwerte der Leitfähigkeitsänderung wiedergeben können nun mit einer monoexponentiellen Funktion, der Form

$$y = y_0 + A_1 \cdot \exp[-(x - x_0)/t_1] \quad (39)$$

angepaßt werden. Mit Hilfe dieser Fitfunktion erhält man nun eine charakteristische Relaxationszeit τ_1 für den Abfall der Leitfähigkeit.

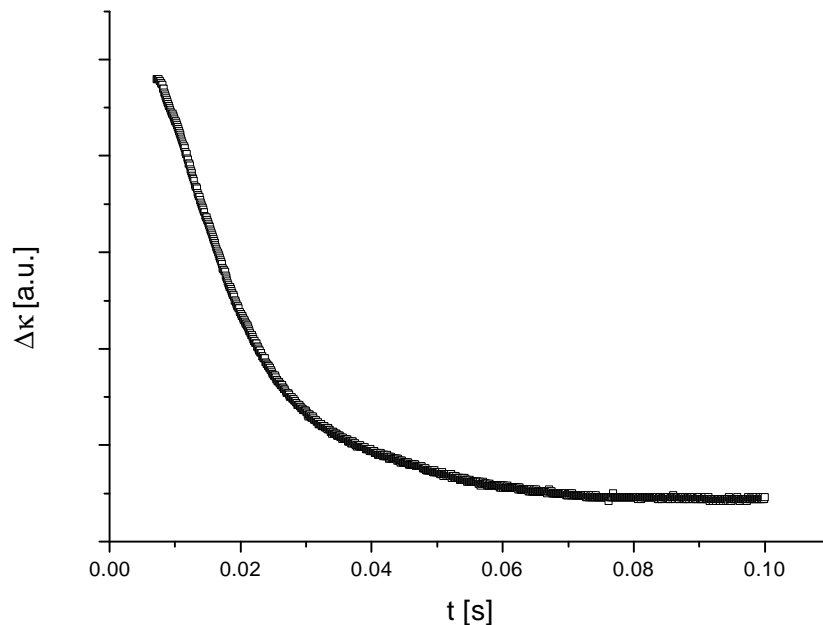


Abb. 33: **k** - Stopped Flow Meßkurve; Mischung von 75 mM TTAB mit 75 mM SL, äquimolare Mischung ($T = 25^\circ\text{C}$)

Diese Relaxationszeit kann direkt proportional zur Bildung der Vesikel gesehen werden. Des weiteren kann man aus diesen Messungen und der monoexponentiellen Anpassung der Meßkurven schließen, daß für den Übergang zu Vesikeln im einfachsten Fall nur ein Prozeß

zu Grunde liegt. Die damit verbundene Relaxationszeit τ beträgt im Fall der Mischung von 100 mM TTAB mit 100 mM SL nach Gleichung (39) 1,5 ms. Dabei ist anzumerken, daß bei der Berechnung die Totzeit nicht berücksichtigt wurde, sondern als Startpunkt der Beginn des Abfalls der Leitfähigkeit gewählt wurde. Diese äußerst kurze Relaxationszeit stellt schon fast die maximale Auflösungsgrenze dieser Apparatur dar.

Messungen mit einer längeren Meßzeit zeigen keine weitere Änderung der Leitfähigkeit mehr. Dies bedeutet, daß keine weiteren Vesikel mehr gebildet werden. Auch ist damit der etwaige stufenweise Aufbau von mehrschaligen Vesikeln ausgeschlossen, da bei der Bildung von MLV's aufgrund des Einschlusses von Gegenionen zwischen den einzelnen Schalen, die Leitfähigkeit auch weiter abnehmen würde. Jedoch läßt sich allein aus der konstanten Leitfähigkeit nicht schließen, daß das System sich schon im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Über die Vorstufe oder Vorstufen der Vesikel kann aus diesen Messungen keine Aussage getroffen werden. Bei der Kombination von anionischem Tensid mit kationischem Tensid, liegen beide Tenside als Mizellen vor. Aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Aggregate, wird es spontan zur Bildung von Mischmizellen kommen. Die kritische Mizellbildungskonzentration dieser Mischungen liegt ja aufgrund der starken Wechselwirkung weit unter der cmc der reinen Komponenten. Für die Mischungen aus TTAB und SL wurde eine cmc^* von 0,1 mM gefunden, im Vergleich dazu liegt die cmc von reinem TTAB bei 3,8 mM, die von SL bei 27 mM.

Variation der Gesamttensidkonzentration

In weiteren Messungen wurde nun die Gesamtkonzentration bei gleicher Zusammensetzung variiert. Auch hier konnte nach einem Anstieg der Leitfähigkeit direkt nach dem Mischen, ein monoexponentieller Abfall der Leitfähigkeit beobachtet werden. Aus den erhaltenen Meßkurven wurde wiederum eine Relaxationszeit τ_1 bestimmt (Abb. 34).

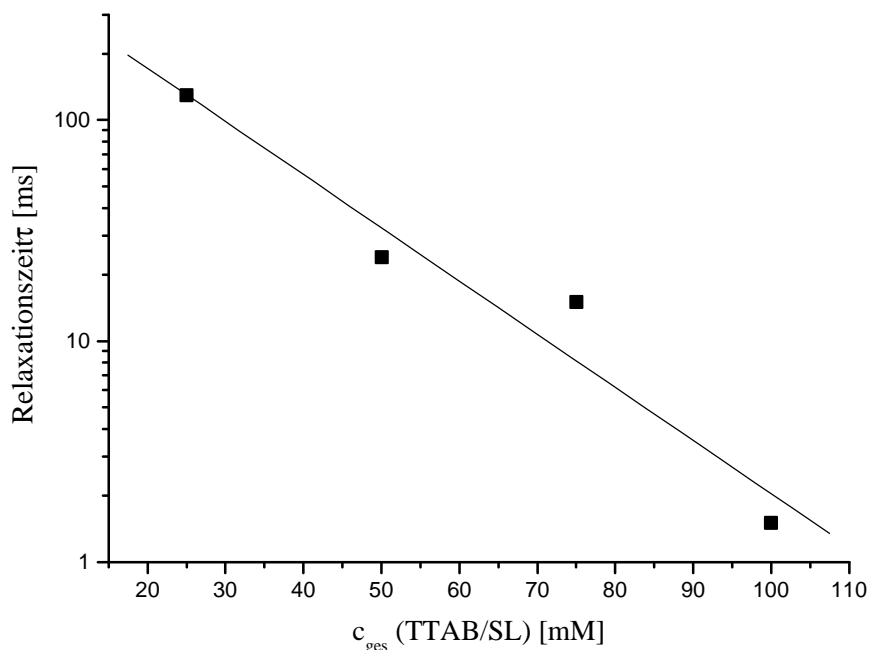


Abb. 34: Relaxationszeiten t für äquimolare Mischungen aus TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 25\text{ °C}$)

Bei diesen Messungen zeigte sich, daß mit steigender Gesamtkonzentration die Relaxationszeiten kürzer werden. Dies bedeutet, daß die Bildungsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration zu sehen ist, jedoch besteht zwischen der Relaxationszeit und der Konzentration kein linearer Zusammenhang. Bei steigender Gesamtkonzentration liegen auch mehr mizellare Aggregate als Vorstufen vor. Diese können nun schneller miteinander kombinieren, um dann Vesikel zu bilden. Umgekehrt wird mit steigender Verdünnung die Zahl der Mischmizellen abnehmen und die Zeit für die Agglomeration dieser Vorstufen zu Vesikeln wird somit zunehmen.

Variation der Aufladung

Im weiteren wurde nun untersucht, inwiefern die Aufladung des Systems einen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel in diesem katanionischen System hat. Wie aus den Phasendiagrammen ersichtlich wurde, findet man vesikuläre Phasen über einen weiten Bereich der katanionischen Mischungen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Zur Untersuchung der Aufladung wurde nun in dem Sinne vorgegangen, daß das kationische Tensid mit dem anionischen Tensid in unterschiedlichen Verhältnis, aber immer bei gleicher Gesamttensidkonzentration, gemischt wurde. Diese aufgeladenen Vesikel besitzen gegenüber

den ungeladenen Vesikeln bei äquimolaren Mischungen keine Tendenz zur Bildung eines Vesikelpräzipitates. An diesen Mischungen wurden nun wiederum Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit durchgeführt.

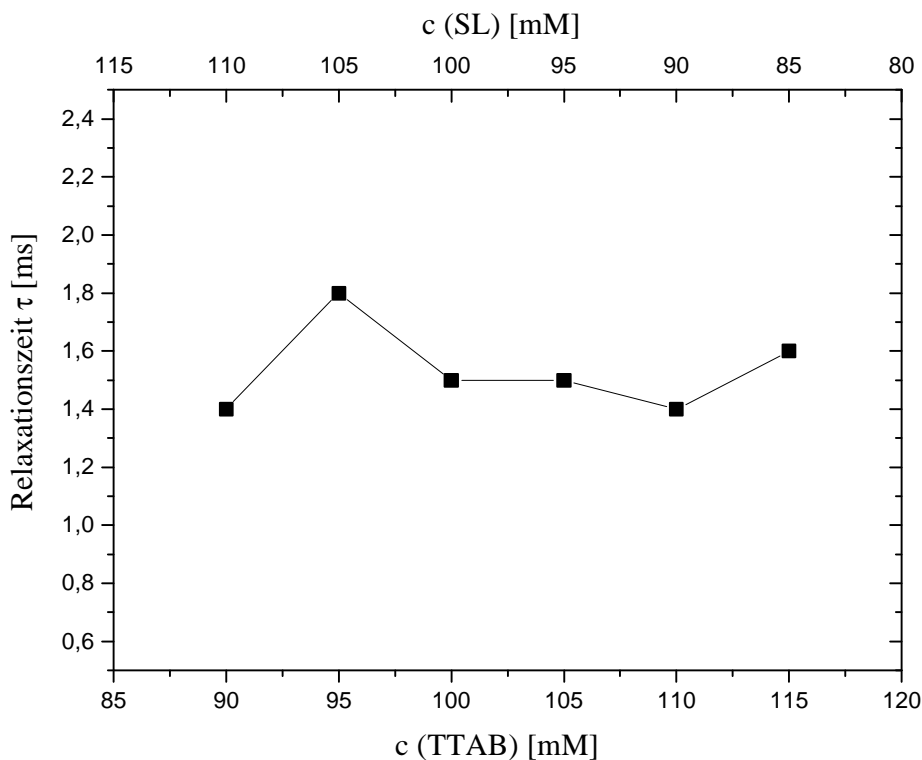


Abb. 35: Relaxationszeiten τ_1 für das System TTAB / SL bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis ($c_{ges} = 100 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$)

Die erhaltenen Meßkurven konnten wiederum mit einer monoexponentiellen Funktion angepaßt werden. Dabei zeigte sich, daß die Relaxationszeit τ_1 bei unterschiedlicher Aufladung, in guter Näherung konstant bei einem Wert von 1,5 ms bleibt. Wie aus Abb. 35 ersichtlich wird, ist kein Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit, ob nun das kationische oder das anionische Tensid im Überschuß vorliegt. Man kann aus diesen Ergebnissen schließen, das letztendlich die Bildungsgeschwindigkeit nur von der Gesamtkonzentration und nicht von der Aufladung abhängt.

Variation der Kettenlänge des kationischen Tensids

Die Variation der Kettenlänge des kationischen Tensids von TTAB hin zu DTAB hatte nur geringen Einfluß auf das Phasenverhalten des Systems. Lediglich die Breite des vesikulären Phasengebietes, bei einem Schnitt durch das Phasendiagramm bei gegebener

Gesamtkonzentration, wird geringer. Darüber hinaus ist bemerkenswert, daß bei äquimolarer Zusammensetzung kein Präzipitat bei 25 °C gebildet wird.

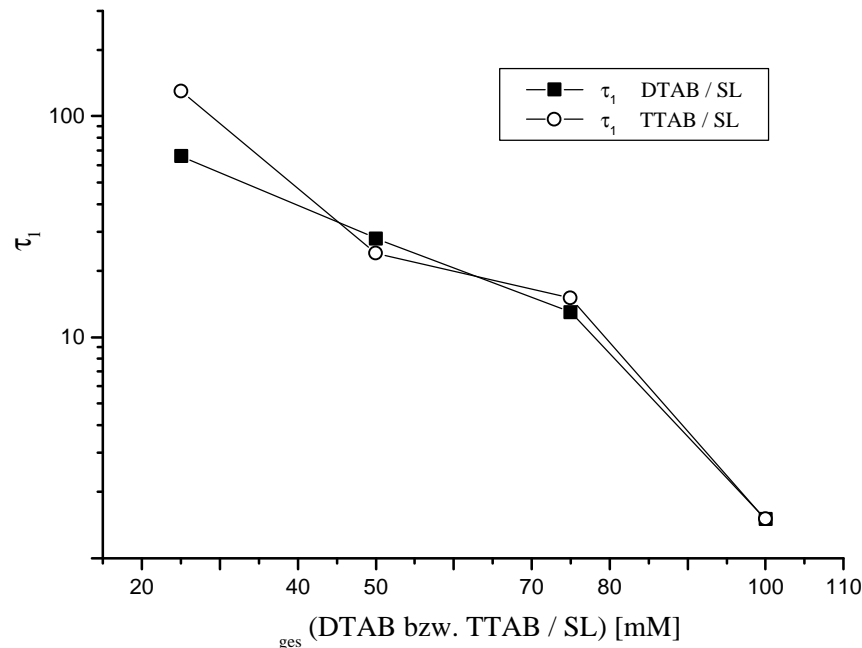


Abb. 36: Relaxationszeiten τ_1 für äquimolare Mischungen aus DTAB / SL bzw. TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 25\text{ °C}$)

In Abb. 36 sind nun die aus den Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 für die Bildung der Vesikel aus äquimolaren Mischungen von kationischem mit anionischem Tensid dargestellt. Dabei wurde die Gesamtkonzentration variiert. Vergleicht man die Werte von τ für die verschiedenen Kettenlängen des kationischen Tensids, so fällt auf, daß sie nahezu identisch sind. Dies bedeutet, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel nicht wesentlich von der Kettenlänge abhängt, sofern das Phasenverhalten ähnlich ist. Damit wäre auch gezeigt, daß Diffusionsvorgänge von Einzelmolekülen hier keine Rolle spielen können. Aufgrund der kurzen Kohlenwasserstoffkette des DTAB ist hier eine schnellere Diffusion zu erwarten, somit wäre auch eine höhere Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel die Folge.

Variation der Aufladung

Die mit kationischem oder anionischem Tensid aufgeladenen Vesikel aus DTAB und SL wurden wiederum hinsichtlich ihrer Bildungsgeschwindigkeit untersucht. Der zu untersuchende Phasenbereich bei einer Gesamtkonzentration von konstant 100 mM erstreckt sich jedoch bei dem System DTAB / SL nur von 45 mol% bis 52,5 mol% an kationischem Tensid. In Abb. 37 sind die aus den Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit erhaltenen Relaxationszeiten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt.

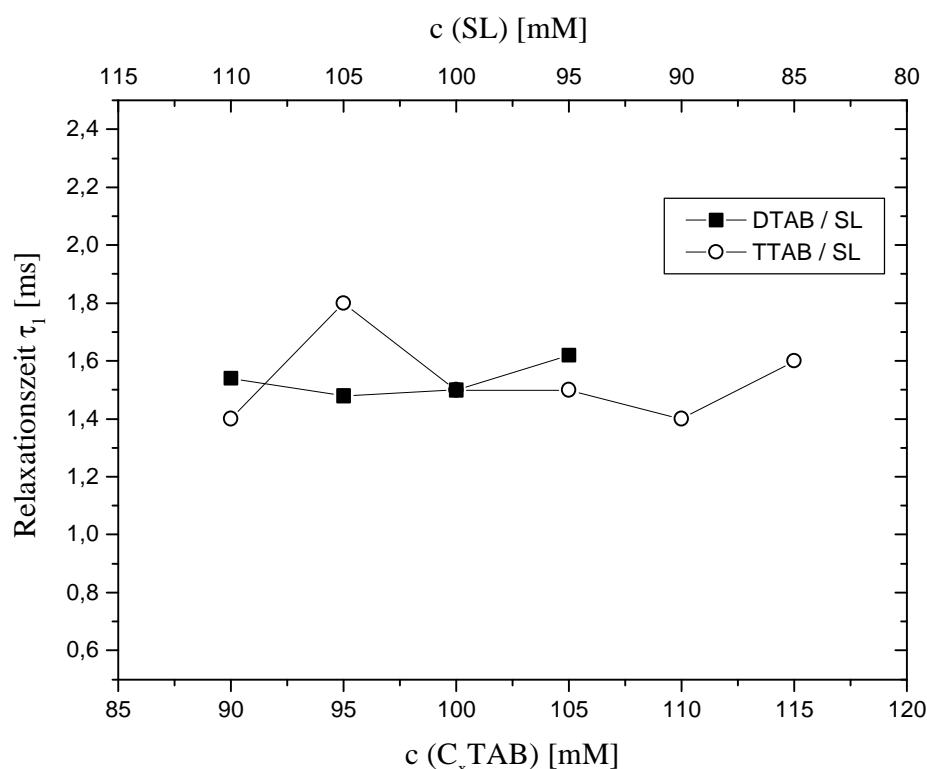


Abb. 37: Relaxationszeiten τ_1 für das System DTAB bzw. TTAB / SL bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis ($c_{\text{ges}} = 100 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$)

Auch hier zeigt sich, daß die Relaxationszeit τ_1 unabhängig von der Aufladung ist. Für die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel ist somit nur entscheidend die Gesamtkonzentration und nicht das Mischungsverhältnis von kationischem zu anionischem Tensid, solange man sich im Gebiet der vesikulären Phase befindet. Die Absolutwerte der Relaxationszeit stimmen für die Systeme mit unterschiedlicher Kettenlänge nahezu exakt überein.

5.1.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission

Die Kinetik der Bildung von Vesikeln aus Mizellen kann auch mit Hilfe der Änderung der Transmission verfolgt werden. Als Versuchsaufbau dient dabei wiederum die Stopped Flow Apparatur, wobei eine mizellare Lösung von kationischem Tensid mit einer mizellaren Lösung von anionischem Tensid sehr schnell gemischt werden kann. Bei Übergang von der mizellaren Phase in die vesikuläre Phase kann sich die Aggregatgröße um mehrere Größenordnungen ändern. Wenn man nun die Transmission der Probe mißt, so zeigt sich eine deutliche Abnahme der Transmission. Diese Abnahme kann nun im Rahmen des Stopped Flow Experimentes zeitlich verfolgt werden.

Im ersten Experiment wurde nun wiederum wie oben beschrieben eine 100 mM TTAB Lösung mit einer 100 mM SL Lösung gemischt. In Abb. 38 ist der zeitliche Verlauf der Transmission im Sekundenbereich wiedergegeben. Eine Auftragung des Millisekundenbereichs würde hier nur einen Ausschnitt der Meßkurve zeigen und ist somit für die Interpretation nicht notwendig.

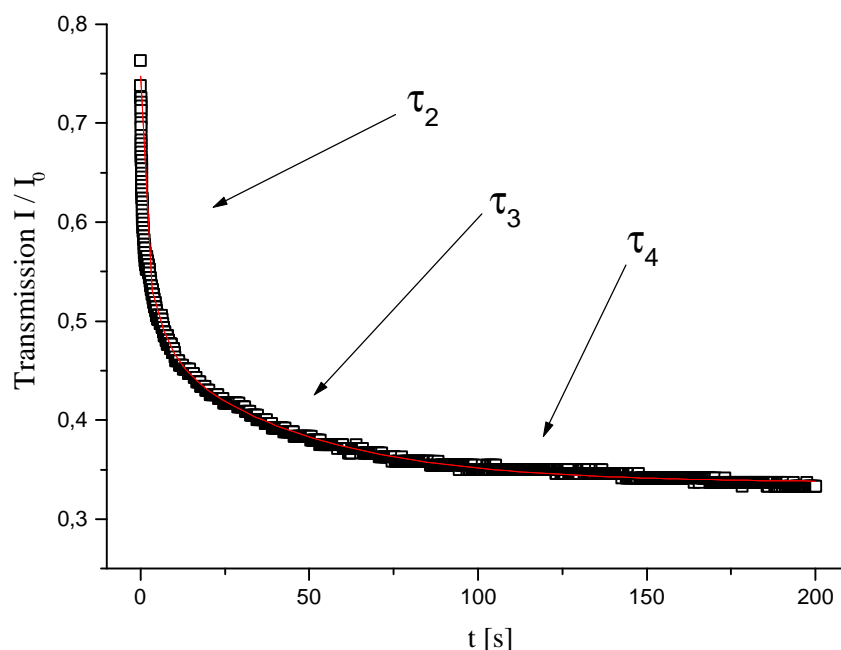


Abb. 38: Stopped Flow Meßkurve mit Detektion der Transmission;
Mischung von TTAB mit SL in äquimolarem Verhältnis ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Meßkurve zeigt, wie erwartet, die Abnahme der Transmission im zeitlichen Verlauf. Schon aus dem Kurvenverlauf kann man erkennen, daß dieses Meßergebnis nicht mit einer monoexponentiellen Funktion angepaßt werden kann. Für eine Anpassung der Meßkurve

könnte man verschiedene Funktionen heranziehen, bei der Analyse zeigte sich jedoch, daß eine triexponentielle Funktion die beste Übereinstimmung mit der Meßkurve liefert. Erstaunlich ist jedoch, daß der Endwert der Transmission erst nach 3 - 4 Minuten erreicht ist. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem der Stopped Flow Messung mit Leitfähigkeitsdetektion, so erkennt man, daß die hier erhaltenen Relaxationszeiten nicht identisch mit denen vorher bestimmten sein können. Daher wurden diese Relaxationszeiten nun als τ_2 , τ_3 bzw. τ_4 bezeichnet.

Weitere kinetische Messungen wurden jetzt bei äquimolaren Mischungen in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration durchgeführt (Abb. 39).

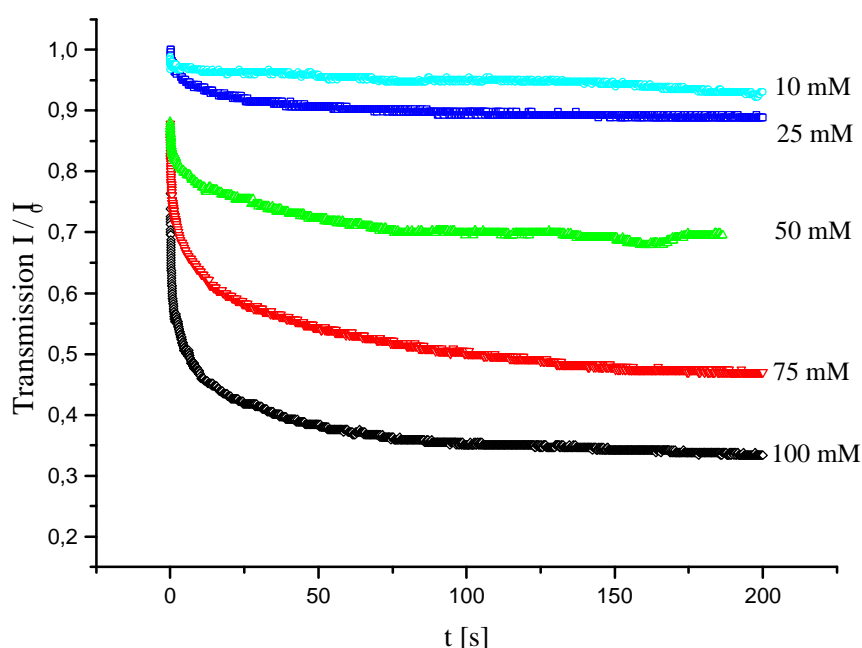


Abb. 39: Stopped Flow Meßkurven mit Detektion der Transmission ($T = 25\text{ °C}$); Mischung von TTAB mit SL in äquimolarem Verhältnis bei Änderung der Gesamtkonzentration

Die durch die Anpassung mit einer triexponentiellen Funktion erhaltenen Relaxationszeiten sind nun in Abb. 40 dargestellt. Für die Berechnung der Relaxationszeit wurden immer Messungen mit gleicher Meßzeit zugrunde gelegt. Die kürzeste Relaxationszeit liegt im Bereich einer Zehntelsekunde, die nachfolgende im Sekundenbereich und schließlich die langsamste Relaxationszeit im Bereich einer Minute. Damit unterscheiden sich die einzelnen Relaxationszeiten τ_2 , τ_3 und τ_4 um jeweils ein Größenordnung.

Die Durchführung dieses Experimentes in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration bei äquimolaren Mischungen, zeigte ein interessantes Verhalten. Die beiden längsten Relaxationszeiten τ_3 und τ_4 sind nahezu konstant bei unterschiedlicher Konzentration. Auch die Relaxationszeit τ_2 ändert sich nur wenig mit der Gesamtkonzentration, es ist höchstens ein Trend zu kürzeren Zeiten mit abnehmender Konzentration festzustellen. Dies ist genau gegensätzlich zu dem Konzentrationsverhalten, welches bei der Messung der Leitfähigkeit festgestellt wurde.

Diese Relaxationszeiten liegen nun in einem Zeitspektrum, in welchem keine Änderung der Leitfähigkeit mehr zu verzeichnen war. Somit handelt es sich bei den zu Grunde liegenden Prozessen nicht um die Bildung von neuen Vesikel oder den Aufbau mehrschaliger Vesikel, da diese beiden Prozesse mit einer Änderung der Leitfähigkeit, aufgrund des Einschlusses von Elektrolyt, verbunden wären. Vielmehr muß es sich hierbei um Reorganisationsprozesse der Vesikel handeln. Auch ist es denkbar, daß sich die Größe der Vesikel noch durch Fusion von Vesikeln zu Vesikel mit einer einheitlicheren Größenverteilung ändert. Im thermodynamischen Sinne stabile Vesikel liegen somit erst nach längerer Zeit vor, und die anfangs gebildeten Vesikel stellen nur Vorstufen dar. Auch eine Änderung der Polydispersität als Grundlage der beobachteten Relaxationszeiten ist denkbar.

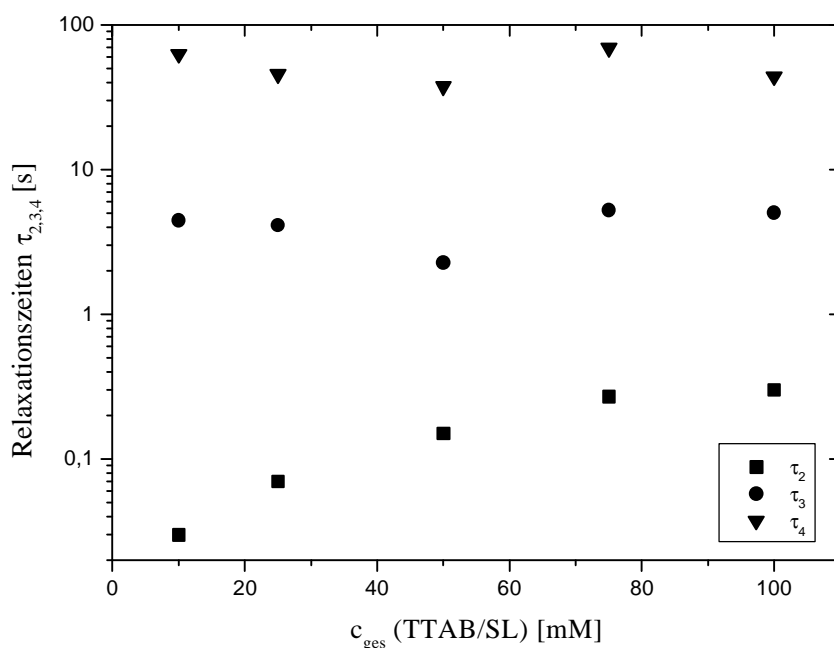


Abb. 40: Relaxationszeiten τ_2 , τ_3 bzw. τ_4 für äquimolare Mischungen aus TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 25^\circ\text{C}$)

Die längste gemessene Relaxationszeit τ_4 , welche schon im Bereich einer Minute liegt, kann schon darauf hindeuten, daß der zugrunde liegende Prozeß dafür, die Bildung von Vesikelclustern ist. Wie ja aus den Phasendiagrammen ersichtlich wurde, zeigen gerade die äquimolaren Mischungen von TTAB / SL bei 25 °C die Tendenz zur Bildung eines Präzipitates, welches aus kondensierten Vesikeln aufgebaut ist.

Die Trübung erreicht bei diesen Messungen bei verschiedenen Tensidkonzentrationen nach einer gewissen Zeit einen konstanten Wert. Der Logarithmus der Transmission zeigt ein nahezu lineares Verhalten in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration (Abb. 41), wie es auch nach dem Lambert Beer'schen Gesetz zu erwarten ist. Mit steigender Konzentration an katanionischem Tensid nimmt die Zahl der gebildeten Vesikel zu, folglich wird auch die Transmission abnehmen.

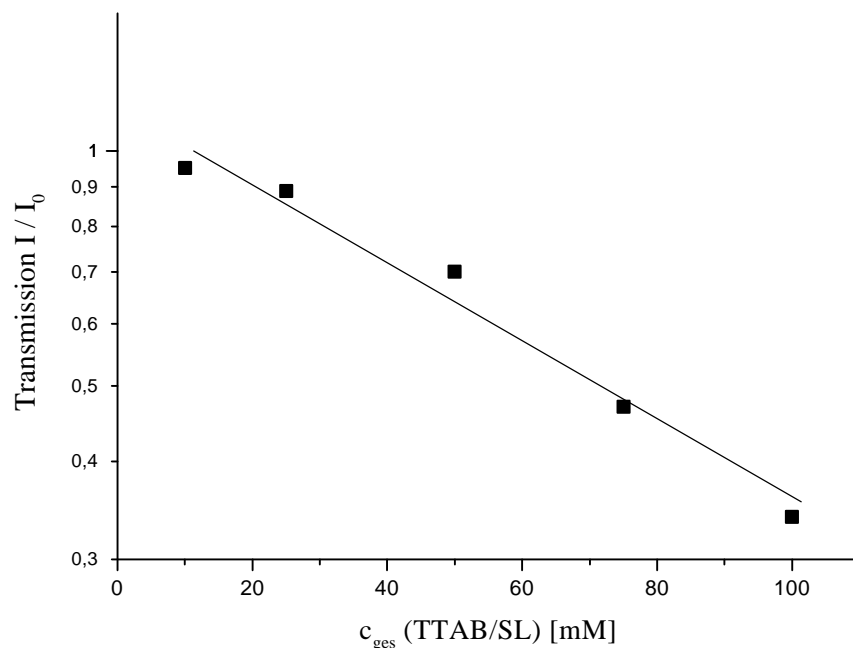


Abb. 41: Transmission für äquimolare Mischungen aus TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Variation der Aufladung

Auch für die kinetischen Messung mit Detektion der Transmission wurde die Aufladung im System variiert, indem man bei konstanter Gesamtkonzentration das Mischungsverhältnis von kationischem zu anionischem Tensid änderte. Diese aufgeladenen Vesikel zeigen keine Tendenz zur Bildung von Präzipitatphasen, es ist nun zu klären, ob dieses Phasenverhalten die Bildungskinetik der Vesikel beeinflusst. Im Falle der Messung der Leitfähigkeit zeigte sich diesbezüglich kein Einfluß der Aufladung der Vesikel. In Abb. 42 sind nun die aus den Stopped Flow Messungen erhaltenen Relaxationszeiten τ_2 , τ_3 und τ_4 als Funktion der Zusammensetzung dargestellt.

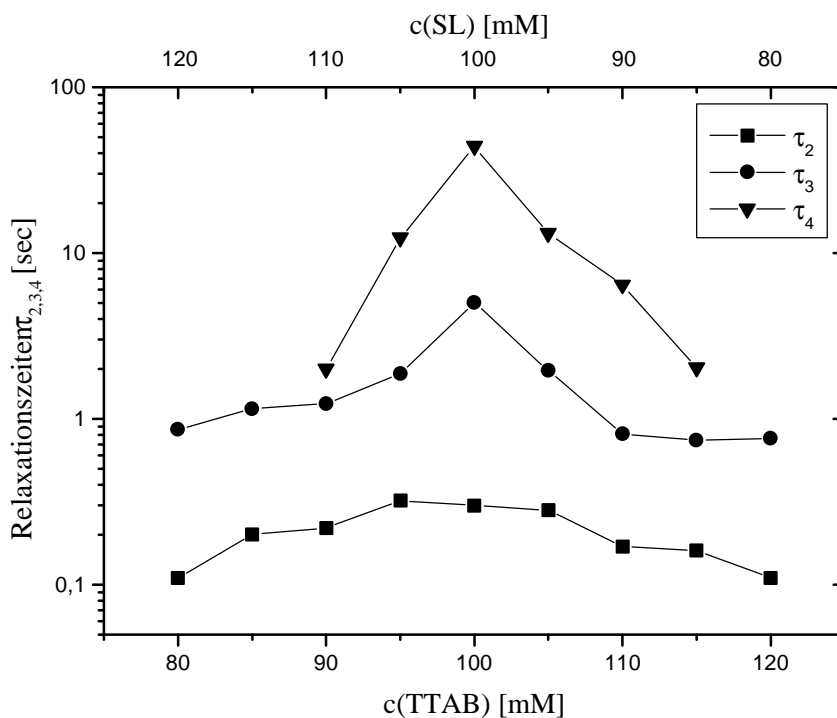


Abb. 42: Relaxationszeiten $\tau_{2,3,4}$ für das System TTAB / SL bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis ($c_{ges} = 100 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$)

Diese Ergebnisse zeigen nun eine deutliche Tendenz. Bei äquimolaren Mischungen findet man die längsten Relaxationszeiten, ein besonders ausgeprägtes Maximum weist die Relaxationszeit τ_4 auf, wobei die Verteilung der Relaxationszeiten symmetrisch zur äquimolaren Zusammensetzung liegt. Mit steigender Aufladung streben die Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 gegen kleinere Werte. Die Relaxationszeit τ_4 hingegen läßt sich bei einer Zusammensetzung $x_{TTAB} < 0,45$ bzw. $x_{TTAB} > 0,675$ nicht mehr bestimmen, d. h. der zugrunde liegende Prozeß verschwindet mit steigender Aufladung.

Die Transmissionen am Ende der Meßzeit bei unterschiedlicher Aufladung zeigen ein ausgeprägtes Minimum bei äquimolarer Konzentration an kationischen und anionischen Tensid (Abb. 43). Da die Gesamtkonzentration konstant bleibt, kann der Grund für dieses Verhalten darin liegen, daß bei äquimolarer Zusammensetzung die größten Vesikel oder die größtmögliche Polydispersität vorliegt. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß hier nun Vesikelcluster gebildet werden. Die einzelnen Vesikel sind hier nach außen hin ungeladen und durch attraktive Wechselwirkung kommt es zur Fusion von Vesikeln. Diese großen Cluster streuen nun stärker das eingestrahlte Licht, so daß die Transmission abnimmt.

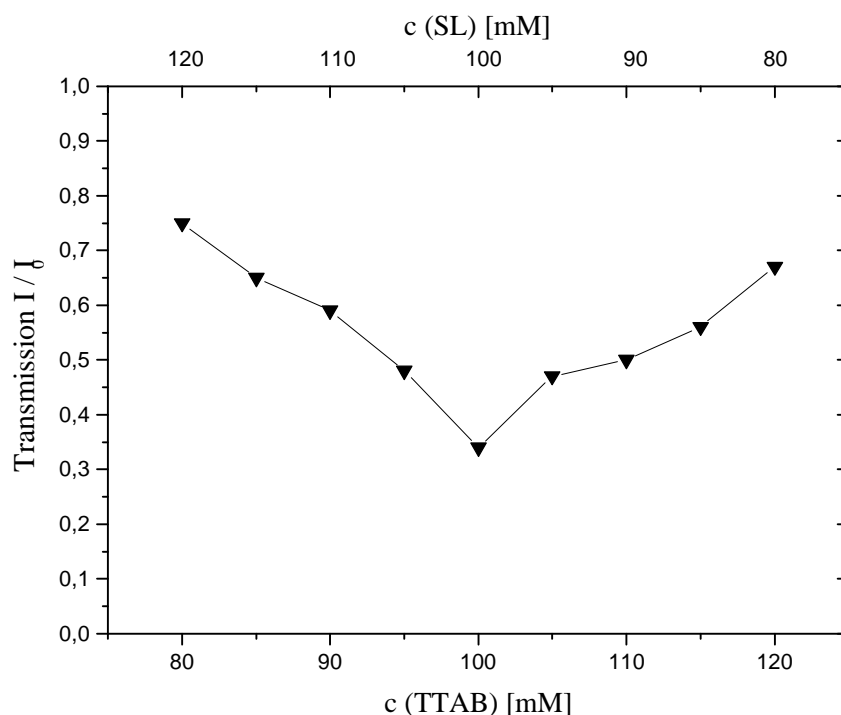


Abb. 43: Transmission für Mischungen aus TTAB / SL bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis ($c_{ges} = 100 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$)

Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren. Wie bereits oben beschrieben wurde, handelt es sich bei den hier gemessenen Relaxationszeiten um die Bildungsgeschwindigkeit von thermodynamisch stabilen Vesikeln aus bereits gebildeten Vesikeln innerhalb einer Relaxationszeit τ_1 , welche durch die Detektion der Leitfähigkeit bestimmt wurde. Die Relaxationszeiten τ_2 und τ_3 beschreiben dabei das Wachstum und die Änderung der Polydispersität der Vesikel. Die Abnahme von τ_2 und τ_3 mit steigender Aufladung kann man auf das Phasenverhalten zurückführen. Mit einem Überschuß an kationischem bzw. anionischem Tensid werden die erhaltenen Vesikelphasen stabiler, da nun die Tensiddoppelschicht nach außen hin eine Ladung aufweist. Diese geladenen Vesikel zeigen

eine hohe Stabilität gegenüber Kondensation zu Präzipitatphasen und somit stellt die Vesikelfase eine thermodynamisch stabile Phase dar. Die Stabilität der Vesikel steht somit in direkten Zusammenhang mit der Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel. Weitergehend ließe sich dies so interpretieren, daß je stabiler die Vesikelfase ist, desto schneller auch die Geschwindigkeit der Bildung dieser sein muß. Diese äußerst allgemeine Aussage läßt sich jedoch sicher nicht auf jedes System übertragen.

Die lange Relaxationszeit τ_4 und deren stark ausgeprägtes Maximum bei äquimolaren Mischungen liefert hingegen einen Hinweis, daß es sich bei dem hier stattfindenden Prozeß wahrscheinlich um die Bildung von Vesikelclustern durch Agglomeration einzelner Vesikel handelt. Nach dem Phasendiagramm liegt in diesem Konzentrationsbereich ja ein Zweiphasengebiet aus kondensierter Vesikelfase und einer isotropen Phase vor. Die makroskopische Auftrennung des Systems in zwei Phasen ist jedoch erst nach mehreren Stunden festzustellen, daher ist es zu erwarten, daß neben der hier gemessenen Relaxationszeit τ_4 noch weitere Relaxationszeiten möglich sind, welche aber im Zuge der Stopped Flow Experimente nicht festgestellt werden konnten.

Variation der Kettenlänge des kationischen Tensids

Im folgenden wurde nun die Kettenlänge des kationischen Tensid verändert und wiederum die Änderung der Transmission im zeitlichen Verlauf mit Hilfe des Stopped Flow Experimentes gemessen. In Abb. 42 sind die beiden Meßkurven für äquimolaren Mischungen von TTAB bzw. DTAB mit SL im Vergleich dargestellt. Die Transmission weist bei beiden Mischungen einen ungefähr gleichen Startwert auf, jedoch zeigt es sich, daß der Endwert bei der Probe mit DTAB bei 0,26 hingegen im System mit TTAB bei 0,33 für die Transmission liegt. Somit streut das System DTAB/SL mehr Licht als das System TTAB/SL was an einer uneinheitlicheren Vesikelgrößenverteilung im ersten System liegen kann. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für diese starke Streuung besteht darin, daß es sich bei dem System mit DTAB nur scheinbar um ein Einphasengebiet handelt, jedoch ein Zweiphasengebiet vorliegt, welches aber nicht in zwei makroskopisch unterscheidbare Phasen auftrennt.

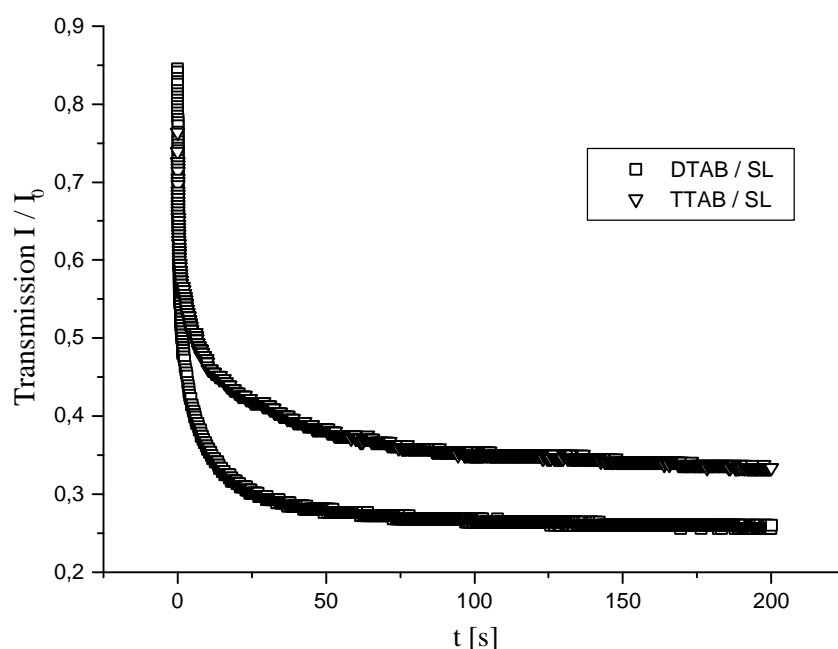


Abb. 44: Stopped Flow Meßkurve mit Detektion der Transmission;
Mischung von DTAB bzw. TTAB mit SL in äquimolarem Verhältnis ($T = 25\text{ °C}$)

Variation der Gesamttensidkonzentration bei äquimolarem Verhältnis

Es wurden nun kinetische Messungen am System DTAB/SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration von 25 bis 100 mM durchgeführt (Abb. 45). Bei Konzentrationen unter 25 mM zeigte sich bei den durchgeführten Stopped Flow Messungen keine Änderung der Transmission mehr. Dies legt den Schluß nahe, daß hier keine Vesikel mehr im System vorliegen, die Proben sind nicht mehr streuend und zeigen auch keine Doppelbrechung, weder im Ruhezustand noch unter Scherung. Es ist vielmehr anzunehmen, daß man sich unterhalb von 25 mM in der isotropen, mizellaren L_1 – Phase mit Mischmizellen aus kationischem und anionischem Tensid befindet. Es könnte jedoch auch möglich sein, daß die Größe der Vesikel so klein ist, daß keine Änderung der Transmission zu verzeichnen ist, und man sich in der L_4 -Phase befindet.

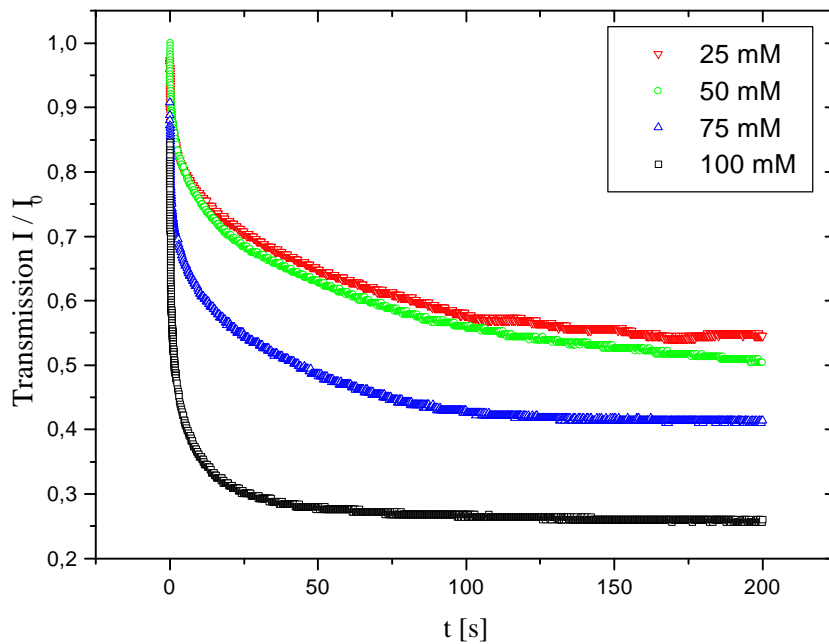


Abb. 45: Stopped Flow Meßkurven mit Detektion der Transmission ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$); Mischung von DTAB mit SL in äquimolarem Verhältnis bei Änderung der Gesamtkonzentration

Aus diesen Messungen wurde die Transmission am Ende des Stopped Flow Experimentes bestimmt und logarithmisch gegen die Gesamtkonzentration an Tensid aufgetragen (Abb. 46).

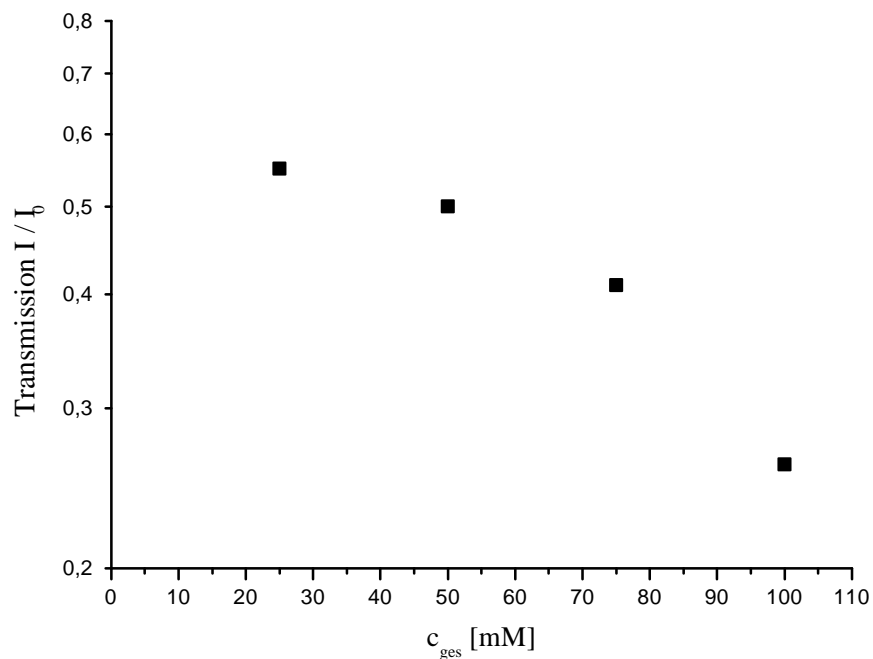


Abb. 46: Transmission für äquimolare Mischungen aus TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Wie gut zu erkennen ist, ist hier kein linearer Verlauf festzustellen. Demnach deutet dies auch darauf hin, daß hier mit steigender Konzentration die Anzahl der Aggregate nicht wie erwartet zunimmt. Dies deutet auf eine stark inhomogene Größenverteilung der Aggregate hin. Dabei wurde jedoch aufgrund der Meßergebnisse der Stopped Flow Messungen davon ausgegangen, daß sich Transmission im weiteren nicht mehr verändert.

Die Relaxationszeiten für die Bildung von Vesikeln im System DTAB/SL wurden nun wieder aus den Stopped Flow Messungen erhalten. Der Vergleich mit dem TTAB/SL System liefert bei den äquimolaren Mischungen bei einer Konzentration von 100 mM Relaxationszeiten die rund einen Faktor 2 - 3 kleiner sind (Tab. 5).

System	DTAB / SL	TTAB / SL
τ_2 [s]	0,12	0,3
τ_3 [s]	1,66	5,02
τ_4 [s]	18,95	43,99

Tab. 5: Vergleich der Relaxationszeiten $t_{2,3,4}$ der Systeme DTAB bzw. TTAB / SL

Die kürzeren Relaxationszeiten im System DTAB/SL deuten darauf hin, daß die Gleichgewichtseinstellung zu Vesikeln hier schneller verläuft. Aufgrund der unterschiedlichen Kettenlänge der kationischen Tensidmoleküle sind die Mischmizellen als Vesikelvorstufen im Falle von DTAB/SL kleiner als im System TTAB/SL. Diese kleineren Aggregate können nun schneller zu Vesikeln fusionieren. Auch die Rekombination dieser Vesikel wird aufgrund ihrer Größe schneller verlaufen. Jedoch wird, wie aus der stärkeren Trübung der Proben zu beobachten ist, die Größenverteilung der Vesikel uneinheitlicher werden.

Im weiteren wurden nun die Relaxationszeiten τ_2 , τ_3 und τ_4 der Systeme DTAB/SL und TTAB/SL bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration miteinander verglichen (Abb. 47). Im Bereich höherer Konzentration (von 60 – 100 mM) liegen die Relaxationszeiten für das System DTAB/SL systematisch um einen Faktor 2 bei kleineren Werten im Vergleich zum System TTAB/SL. Die somit größere Bildungsgeschwindigkeit wurde bereits vorher aufgrund der schnelleren Diffusion interpretiert.

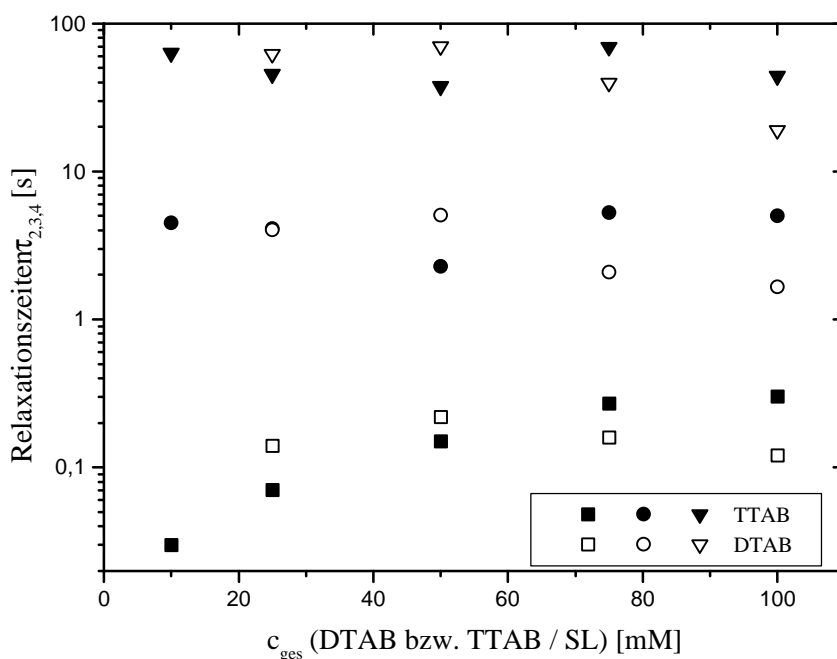


Abb. 47: Relaxationszeiten t_2 , t_3 bzw. t_4 für äquimolare Mischungen aus DTAB bzw. TTAB / SL bei unterschiedlicher Gesamttensidkonzentration ($T = 25^\circ\text{C}$)

Erstaunlich ist jetzt jedoch, daß bei Konzentrationen kleiner 60 mM die Relaxationszeiten im System DTAB/SL über den vergleichbaren des Systems TTAB/SL liegen. Bei steigender Verdünnung ist jedoch zu beachten, daß man sich bei diesem System nun in einem Zweiphasengebiet befindet, welches aber nicht makroskopisch auftrennt. Somit könnten hier mizellare und vesikuläre Aggregate im Gleichgewicht stehen. Dies konnte von Villeneuve et al. [45] an einem ähnlichen System nachgewiesen. Die Bildung von Vesikeln ist dadurch nicht allein favorisiert und somit wird die Bildungsgeschwindigkeit absinken, was zu einem Ansteigen der Relaxationszeiten führt.

Variation der Aufladung

Die Kinetik der Vesikel wurde nun auch bei Änderung der Aufladung durch Mischung unterschiedlicher Konzentration von DTAB mit SL bei konstanter Gesamtkonzentration untersucht. Im Vergleich zu dem System aus TTAB/SL erhält man nun ein erstaunliches Ergebnis. Bei den Mischungen mit Aufladung konnten im Gegensatz zu äquimolaren Mischungen nur eine Relaxationszeit τ_2 bestimmt werden. Diese zeigt ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei äquimolarer Zusammensetzung (Abb. 48). Aufgrund der Stabilität

der geladenen Vesikelsysteme verläuft auch deren Wachstum wesentlich schneller. Im Falle einer 10 %igen Aufladung, unabhängig von der Art der Aufladung (kationisch oder anionisch), werden Relaxationszeiten gemessen, welche um Faktor 3-4 kleiner sind als die im vergleichbaren System aus TTAB/SL. Das Wachstum der Vesikel aus den anfangs gebildeten Vesikeln verläuft also in diesem Fall wesentlich schneller.

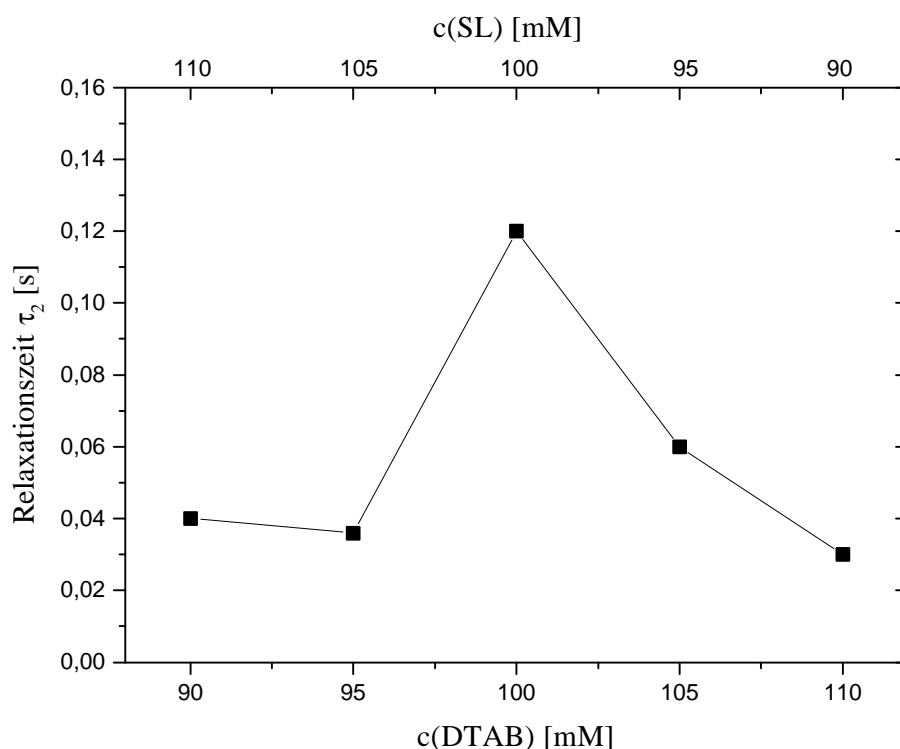


Abb. 48: Relaxationszeit t_2 für das System DTAB / SL bei unterschiedlichem Mischungsverhältnis ($c_{ges} = 100 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$)

Das Fehlen weiterer Relaxationszeiten in den Meßkurven kann in dem Sinne interpretiert werden, daß die zu Grunde liegende Prozesse hier nicht stattfinden. Im System TTAB/SL wurde ja davon ausgegangen, daß die längeren Relaxationszeiten auf Rekombinationsprozesse oder die Bildung von Vesikelclustern zurückzuführen sind. Wie ja aus den Phasendiagrammen ersichtlich wurde, kann bei dem System DTAB/SL keine Bildung einer kondensierten Vesikelphase bei 25 °C festgestellt werden. Somit wurden nun diese Prozesse auch nicht bei den kinetischen Messungen nachgewiesen. Eine Ausnahme davon bilden die äquimolaren Mischungen, die zwar nicht zu Präzipitatbildung neigen, bei denen aber wohl eine Tendenz zur Rekombination hin zu stabilen Vesikeln mit einer einheitlichen Größenverteilung besteht. Bei diesen Mischungen sind die Vesikel ungeladen und können noch miteinander fusionieren und somit anwachsen. Im Gegensatz dazu werden die

aufgeladenen Systeme durch repulsive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Vesikeln stabilisiert.

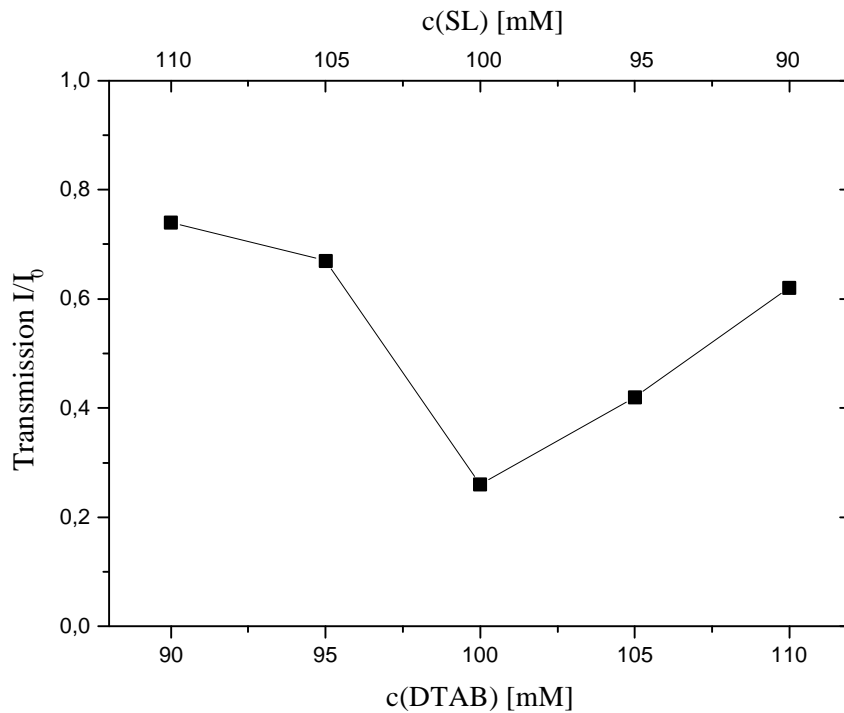


Abb. 49: Transmission für Mischungen aus DTAB / SL bei unterschiedlicher Aufladung ($T = 25^\circ\text{C}$)

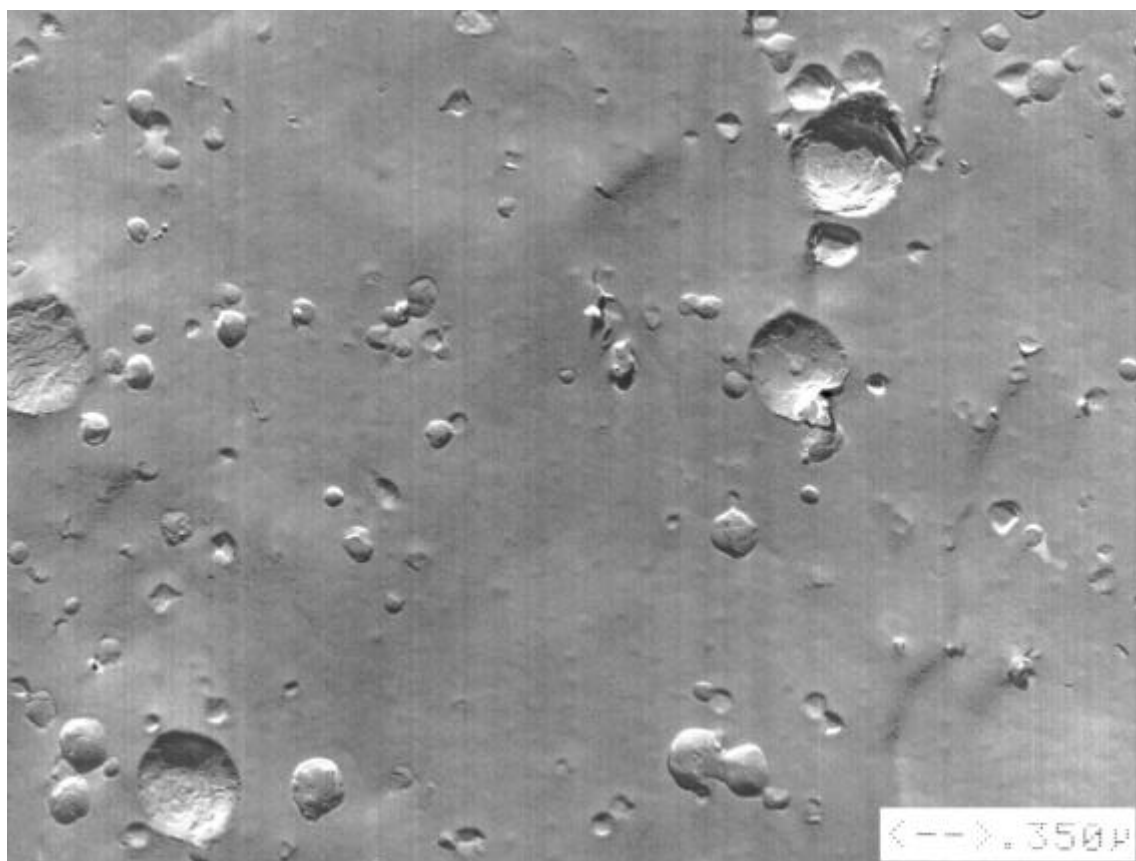
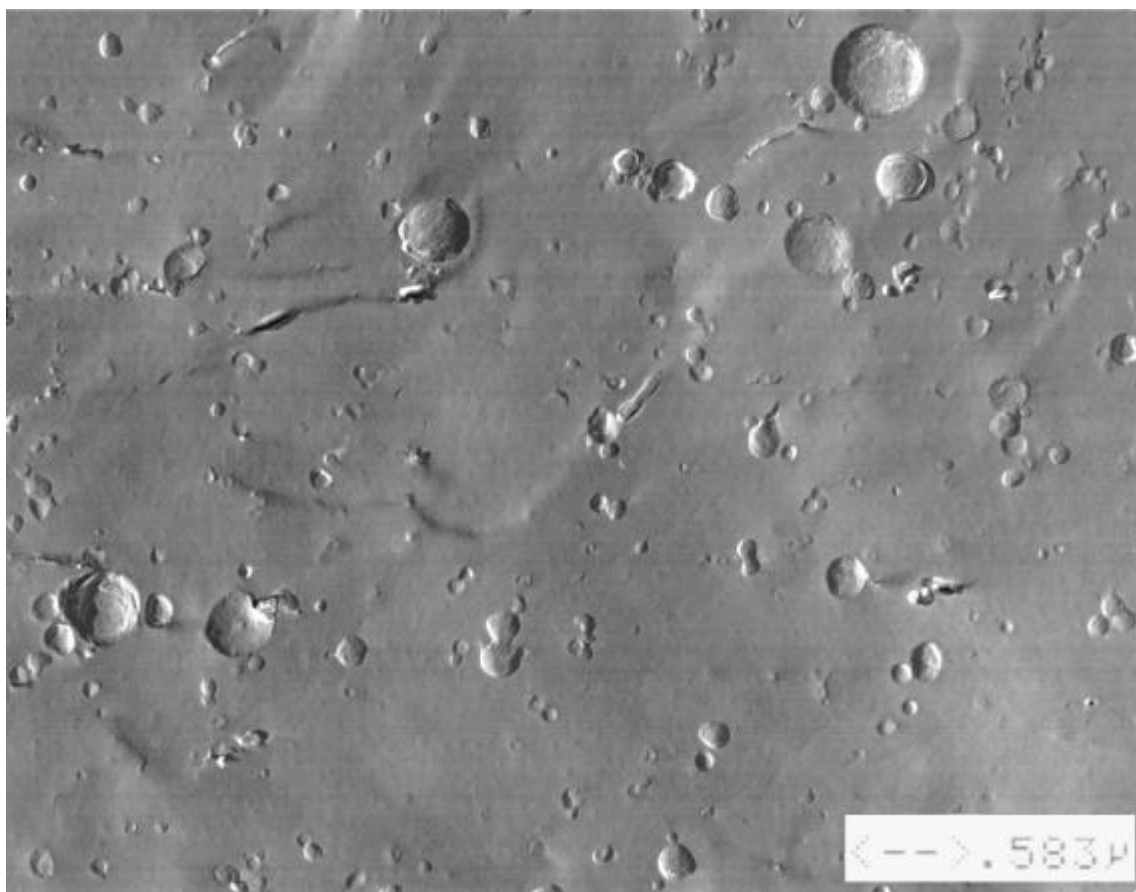
Der Vergleich der Transmissionen bei unterschiedlicher Aufladung (Abb. 49) zeigt wie oben, daß bei äquimolarer Zusammensetzung diese am niedrigsten ist. Dies steht im direkten Zusammenhang mit der Größe und der Größenverteilung der gebildeten Vesikel. Die geladenen Vesikel bei $x_{\text{DTAB}} = 0,45$ oder $0,55$ zeigen eine recht hohe Transmission, was auf kleine Aggregate mit einer recht einheitlichen Größenverteilung schließen läßt. Dagegen findet man bei äquimolarer Zusammensetzung große Vesikel bzw. Vesikelcluster, daher ist hier auch die niedrigste Transmission zu finden.

5.1.3 FF-TEM Untersuchungen zur Kinetik der Vesikelbildung

Kinetische Untersuchungen konnten am System TTAB/SL/H₂O auch mit Hilfe von FF-TEM Aufnahmen durchgeführt werden. Dabei wurden nach dem Mischen der kationischen mit der anionischen Tensidlösung in der Stopped Flow Apparatur eine Probe entnommen und mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik ein Replica für eine elektronenmikroskopische Abbildung hergestellt. Durch die aufwendige Präparationstechnik ist die zeitliche Auflösung dieser Methode sehr begrenzt. Die kürzeste Zeit zur Untersuchung der Kinetik betrug in etwa 15 s nach dem Mischen der Tensidlösungen. Im Vergleich zu Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit oder der Transmission ist diese Zeitauflösung natürlich unzureichend, um Einblicke in die Bildung der Vesikel aus Vesikelvorstufen zu erhalten. Auch erhält man mit Hilfe der TEM - Aufnahmen natürlich nur eine Abbildung zu einem bestimmten Zeitpunkt in der zeitlichen Evolution der Phasenbildung, d. h. eine kontinuierliche Beobachtung ist hier nicht gewährleistet.

Jedoch liefern die FF-TEM Aufnahmen als eine abbildende Methode anschauliche Ergebnisse zum Wachstum der Vesikel und zur Bildung von Vesikelclustern. Die Abb. 50 a bis c zeigen eine vesikuläre Phase einer äquimolaren Mischung von TTAB und SL bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM. Diese Aufnahmen zeigen die Probe 15 s nach dem Mischen der Ausgangslösungen im Stopped Flow Experiment. Das Vorliegen von Vesikeln ist deutlich zu erkennen. Es fällt dabei auf, daß ausschließlich einschalige Vesikel gebildet werden und keine multilamellaren Vesikel. Die Größenverteilung ist stark polydispers und reicht von einem Durchmesser von 50 bis 500 nm für ein einzelnes Vesikel.

Das Vorliegen von unilamellaren Vesikeln ist dabei erstaunlich, da häufig im thermodynamischen Gleichgewicht eine lamellare Phase mit gestapelten Tensiddoppelschichten oder multilamellare Liposome als Aggregatformen in diesen Tensidsystemen gebildet werden. Kaler et al.^[126] fand in einem vergleichbaren katanionischen System aus CTAB / Natriumoktylsulfat, daß dort auch bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ausschließlich unilamellare Vesikel gebildet werden. Zur Stabilisierung von unilamellaren Vesikeln gegen die Ausbildung von multilamellaren Vesikeln sind dabei zwei Mechanismen möglich. Zum einen kann dies durch thermische Fluktuationen, die zur repulsiven Wechselwirkung zwischen den Doppelschichten führt, geschehen. Zum anderen kann durch die spontane Krümmung ein bestimmter Vesikelradius favorisiert werden, wobei eine andere Krümmung der Doppelschicht aus energetischen Gründen verboten ist. Für den ersten Mechanismus ist es notwendig, daß das induzierte repulsive Potential zwischen den



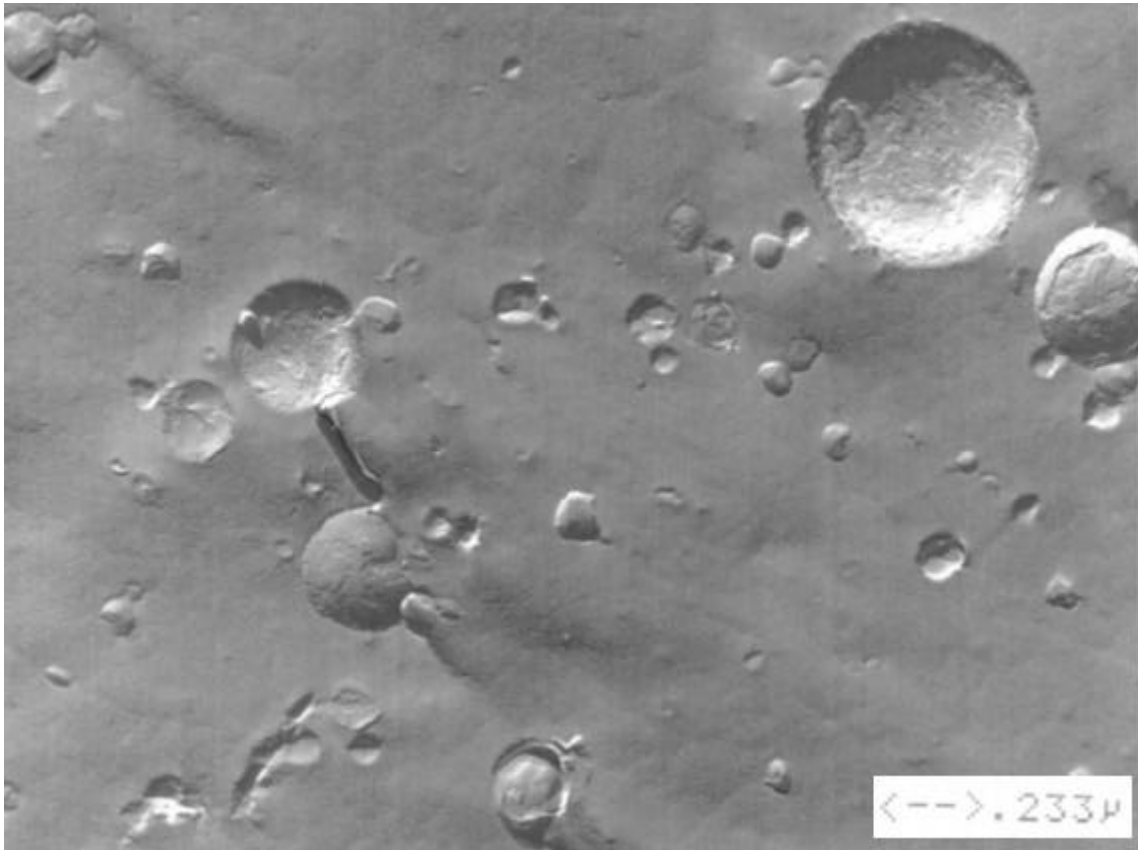


Abb. 50 a, b, c: FF-TEM des vesikulären Systems 50mM TTAB / 50 mM SL; Zustand 15s nach dem Mischen im Stopped Flow Experiment (bei unterschiedlicher Vergrößerung), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Doppelschichten die van der Waals Anziehung übertrifft. Dies ist dann der Fall, wenn der Biegemodul κ klein ist, besonders wenn man zusätzlich noch elektrostatische Repulsion in geladenen Systemen^[134] vorliegen hat. Die Energie für die Fluktuationen der Doppelschicht

ist gegeben durch:

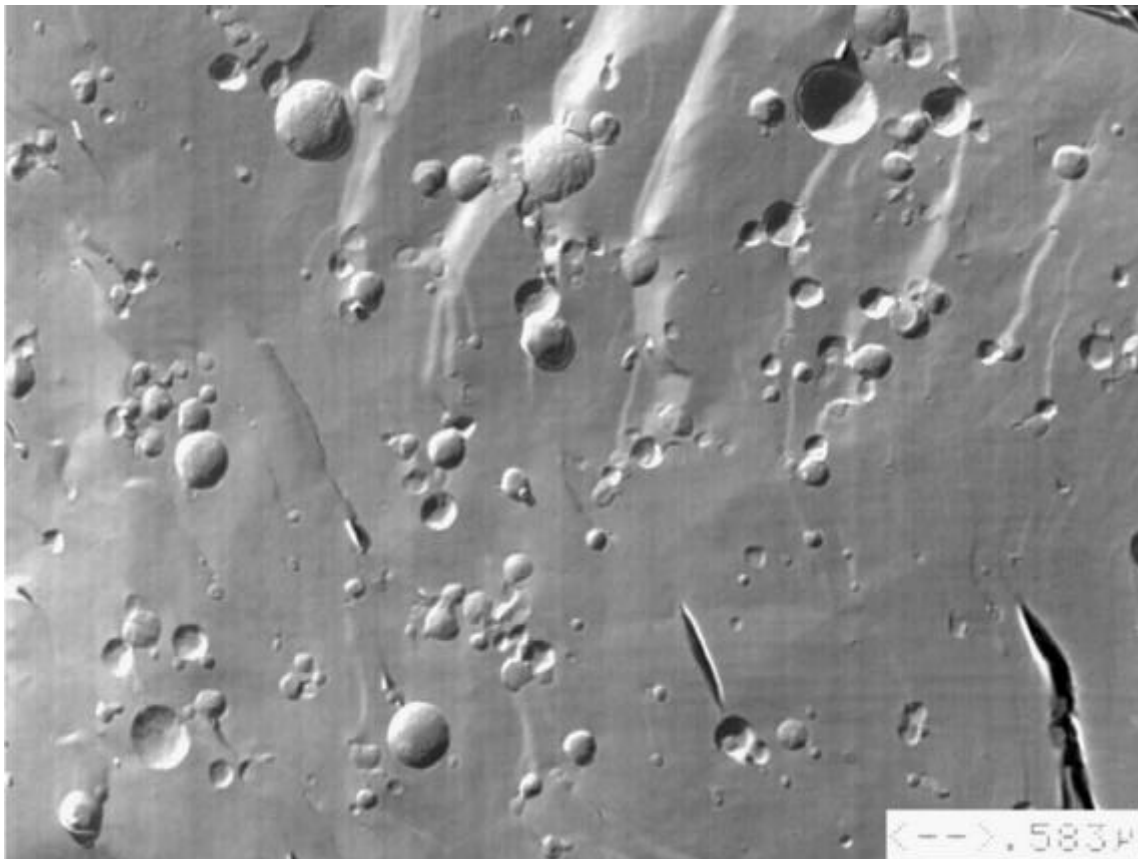
$$E_{\text{fluct}} = \frac{3p^2 (k_B T)^2}{128 k d^2} \quad (40)$$

wobei δ der Abstand zwischen den Tensiddoppelschichten ist.

Bei dem hier untersuchten System aus TTAB / SL liegt jedoch kein geladenes Tensidsystem vor. Die Vesikel tendieren aufgrund der Abschirmung der Ladung der Membranen durch den Elektrolyten stark zur Agglomeration. Wie aus den Abb. 50 a bis c zu erkennen, lagern sich bereits nach 15 s Vesikel zusammen. Durch Fusion entstehen somit aus kleinen unilamellaren Vesikeln größere Vesikel, welche wiederum nur einschalig sind. Bei der Betrachtung der Oberfläche der Vesikel weisen diese eine starke Strukturierung auf, welche typisch ist für katanionische Systeme. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen bei der Betrachtung der Phasendiagramme. Wie aus den DSC Messungen ersichtlich wurde handelt es sich dabei sicher nicht um teilkristalline Bereiche, sondern vielmehr um Membranfragmente. Diese können durch eine lokale Überkonzentration an kationischem oder anionischem Tensid

stabilisiert werden. Diese Kanten können dann als möglich Andockpunkte für kleinere Vesikel oder Membranfragmente dienen^[38,40].

Von der oben beschriebenen äquimolaren Mischung aus TTAB und SL wurden nun auch elektronenmikroskopische Aufnahmen der gleichen Probe nach 10 Minuten nach dem Mischvorgang angefertigt. Diese FF-TEM Aufnahmen sind in Abb. 51 a bis c bei unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Wie aus der Abb. a ersichtlich wird, ist hier die Bildung von Vesikelclustern weiter fortgeschritten. Die Zahl der großen Vesikel mit einem Durchmesser von rund 500 nm hat dabei zugenommen, es konnten jedoch keine größeren Vesikel gefunden werden. Der durchschnittliche Vesikelradius steigt im zeitlichen Verlauf der Phasenbildung an. Die Polydispersität in Bezug auf die Größenverteilung der Vesikel bleibt jedoch erhalten. Auch ist deutlich zu erkennen, daß die Schalgigkeit der Vesikel weiterhin unverändert bleibt, d. h. es liegen nur unilamellare Vesikel vor. Somit ist das Wachstum nur auf die Größe der Vesikel beschränkt, im Zuge von Fusionen der Vesikel werden keine neuen Schalen aufgebaut. In Abb. 51 c ist die Membranoberfläche der Vesikel noch einmal vergrößert dargestellt. Hier erkennt man deutlich deren schuppen- bzw. reliefartige Struktur.



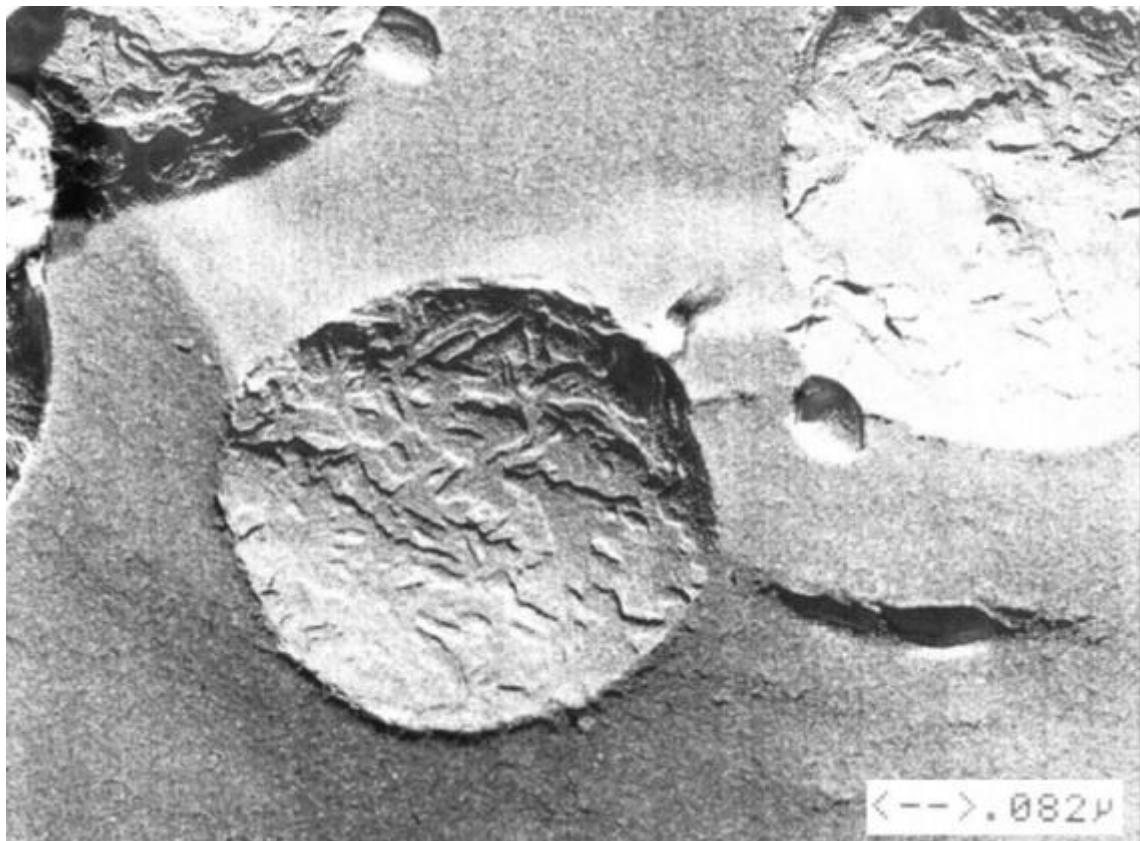
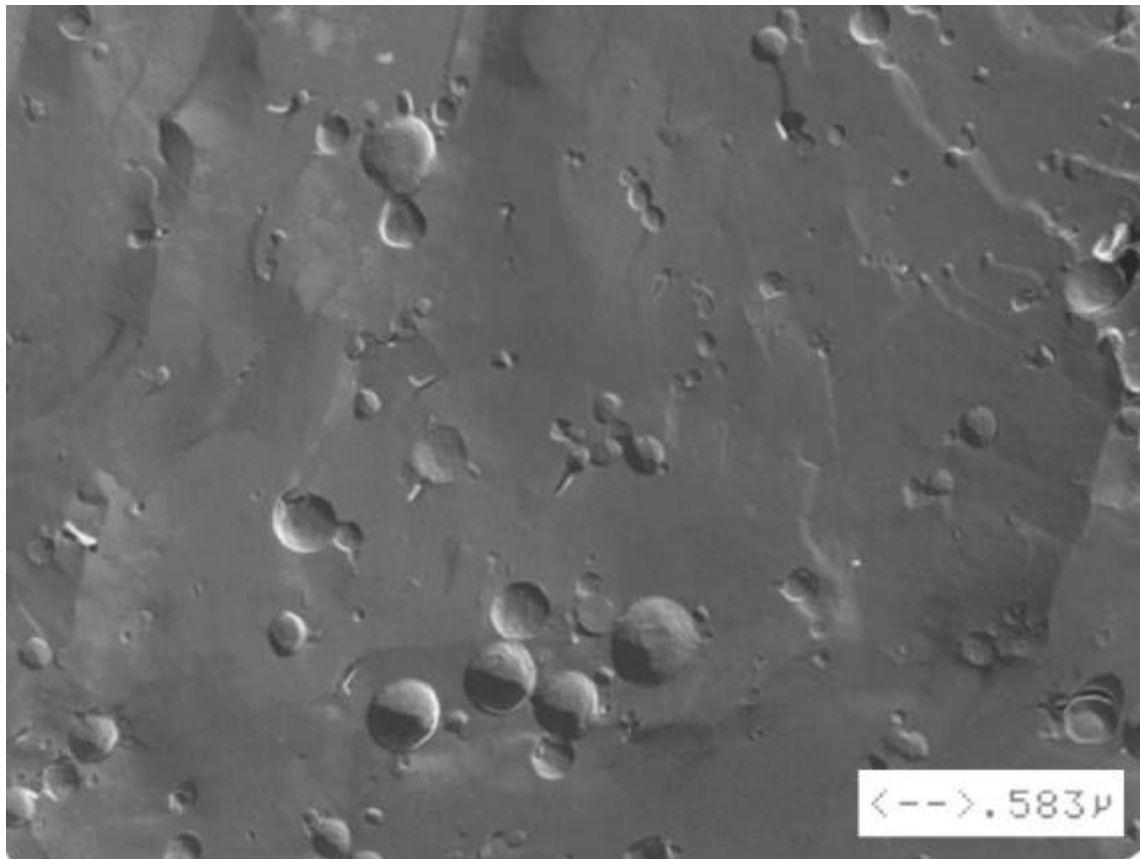


Abb. 51 a, b, c: FF-TEM des vesikulären Systems 50mM TTAB / 50 mM SL; Zustand 10min nach dem Mischen im Stopped Flow Experiment (bei unterschiedlicher Vergrößerung), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abb. 52 ist eine FF-TEM Aufnahme des Präzipitates im System 50 mM TTAB/ 50 mM SL dargestellt (vgl. dazu Kap. 4.1.2). Nach mehrstündiger Temperierung der Probe bei 25 °C kommt es zur makroskopischen Phasentrennung, wobei sich die Präzipitatphase als obere Phase abscheidet. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich wird, ist dieses Präzipitat aus kondensierten Vesikeln aufgebaut. Dabei sind nun auch sehr große Vesikel zu finden, welche einen Durchmesser von bis zu einem μm aufweisen. Es liegen jedoch nicht nur unilamellare Vesikel mit einer stark polydispersen Größenverteilung vor, sondern auch große multilamellare Vesikel. Viele der Vesikel weisen mitunter eine starke Deformation auf, so daß eine sehr dichte Raumerfüllung gewährleistet ist. Bei den hier vorliegenden Vesikeln könnte es sich auch nur um multi-lamellare Vesikel mit kondensierten Schalen handeln. Aufgrund des kleinen interlamellaren Abstandes ($< 5 \text{ nm}$) kann hier die Anziehung die Repulsion überwiegen.

Die makroskopischen Eigenschaften dieser Vesikelphase sind jedoch nicht mit den Eigenschaften einer kubischen Phase aus dichtgepackten, monodispersen, unilamellaren Vesikeln^[22-24,135] zu vergleichen. Bei dem hier vorliegenden Vesikelpräzipitat sind keine Gel – Eigenschaften festzustellen.



Abb. 52: FF-TEM des vesikulären Präzipitates im System 50mM TTAB / 50 mM SL; Endzustand nach Mischen im Stopped Flow Experiment, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

5.1.4 Zeitabhängige SAXS Messungen zur Untersuchung der Kinetik der Vesikelbildung

Das Stopped Flow Experiment als klassische Methode zur Bestimmung der Kinetik in Tensidsystemen mit Hilfe der Leitfähigkeits- oder Trübungsdetektion wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln eingehend diskutiert. Mit Hilfe dieser Meßmethoden kann jedoch nur indirekt eine Aussage über die Größe und Größenverteilung der Aggregate getroffen werden. Einen direkten Zugang zu diesen Informationen stellt die Kleinwinkelröntgenstreuung (small-angle x-ray scattering, SAXS) dar. Für zeitabhängige Messungen jedoch richtet sich die maximale Zeitauflösung stark nach der Intensität der Strahlenquelle. Daher ist als Strahlenquelle ein Synchrotron der dritten Generation nötig, um gute Streukurven von Proben mit einem niedrigem Kontrast schon nach wenigen Millisekunden zu erhalten. Kombiniert man nun eine Stopped Flow Meßzelle mit einer SAXS Kamera, so besteht die Möglichkeit kinetische Untersuchungen im Millisekunden Bereich durchzuführen. Es ist nun nicht mehr wie in der Vergangenheit nötig, die Datenakquisition zyklisch zu wiederholen, um die Statistik der Streukurve zu verbessern. Diese Methode wurde vor allem bei der Untersuchung von biologischen Molekülen^[136-139] angewandt. Dabei wurden die Messungen hundert- oder gar tausendmal wiederholt und akkumuliert, um eine entsprechend gute Statistik der Streukurve zu erhalten.

Im Gegensatz dazu konnte nun in diesen Experimenten die komplette Kinetik aus einer einzigen Messung erhalten werden, ohne daß ein zyklische Datenaufnahme nötig war.

Mit Hilfe dieser Methode wurde nun, wie in den vorangegangenen Experimenten die katanionische Mischung aus TTAB und SL untersucht. Die Streukurven eines einzelnen Experimentes nach verschiedenen Zeiten sind in Abb. 53 für das äquimolare Mischungsverhältnis bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM dargestellt. Die einzelnen Streukurven sind zur besseren Darstellung gegeneinander versetzt aufgetragen.

Aus den Minima der Streukurven läßt sich nach folgender Formel der mittlere Vesikel Radius berechnen:

$$R = \frac{P}{q_{Min}} \quad [nm] \quad (41)$$

Die erhaltenen Vesikelradien sind in Abb. 54 gegen die Zeit aufgetragen. Nach der kürzesten Zeit von 210 Millisekunden haben die Vesikel einen mittleren Radius von 17,5 nm. Damit handelt es sich für ein vesikuläres System um relativ kleine Vesikel. Im Laufe der Zeit wächst nun die Größe der Vesikel. Nach 45 Minuten ist der mittlere Radius schon auf den fast doppelten Wert angestiegen. Da es sich hier um einen Mittelwert für den Radius handelt, ist

auch die Bildung noch größerer Vesikel denkbar, was durch die FF - TEM Aufnahmen in Kap. 5.1.3 nachgewiesen werden konnte.

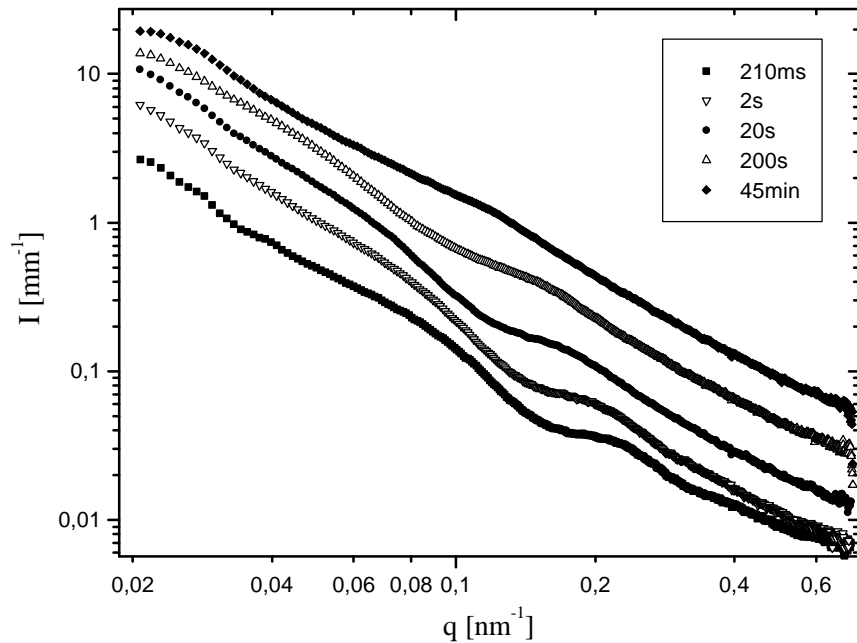


Abb. 53: SAXS Meßkurven des Systems 100 mM TTAB gemischt mit 100 mM SL im Stopped Flow Experiment, $T = 25\text{ °C}$

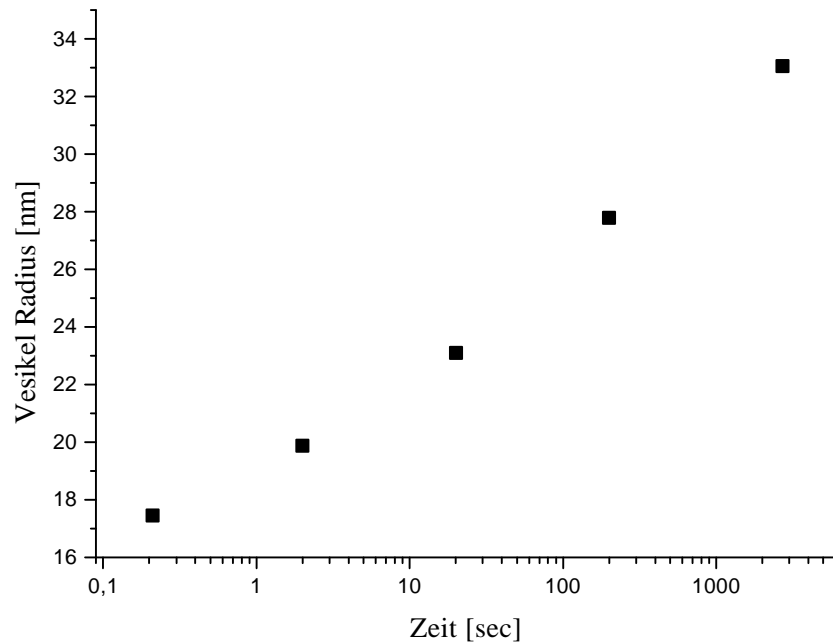


Abb. 54: Vesikel Radien des Systems 100 mM TTAB gemischt mit 100 mM SL im Stopped Flow Experiment erhalten aus den Streukurven in Abb. 53

In den folgenden Abbildungen 55- 58 wurden sind die zeitabhängigen Messungen der, durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse, geladenen Systeme dargestellt (y-Achse zur besseren Darstellung gestreckt).

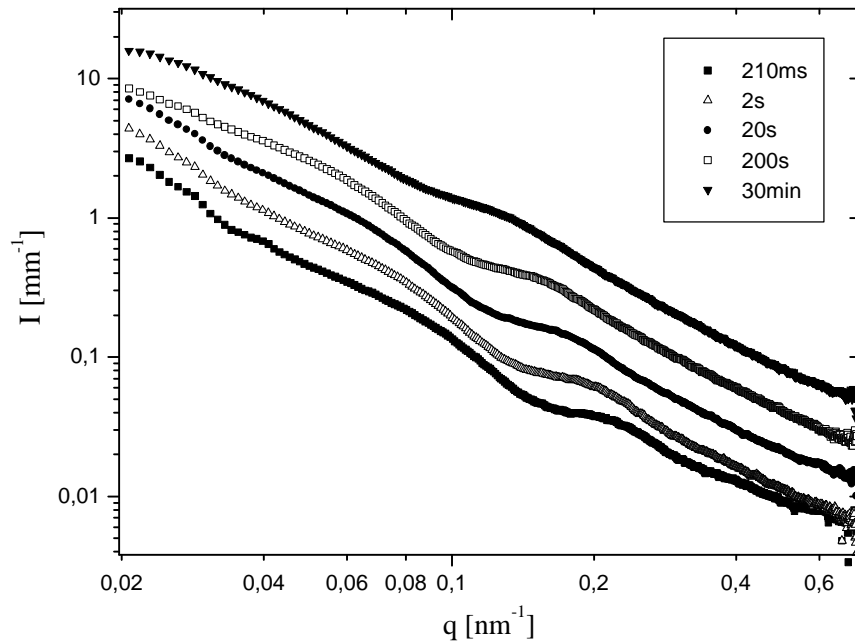


Abb. 55: SAXS Meßkurven des Systems 90 mM TTAB gemischt mit 110 mM SL im Stopped Flow Experiment, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

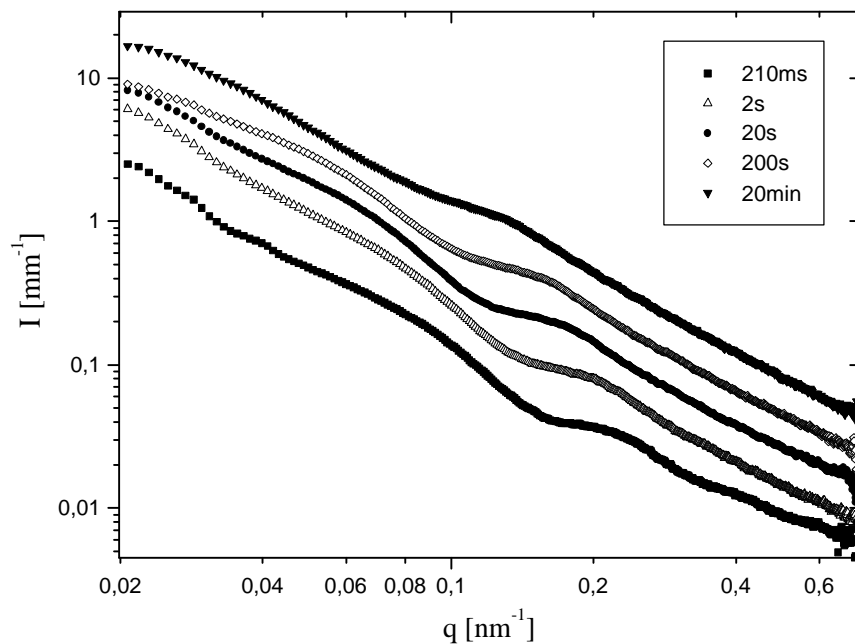


Abb. 56: SAXS Meßkurven des Systems 95 mM TTAB gemischt mit 105 mM SL im Stopped Flow Experiment, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

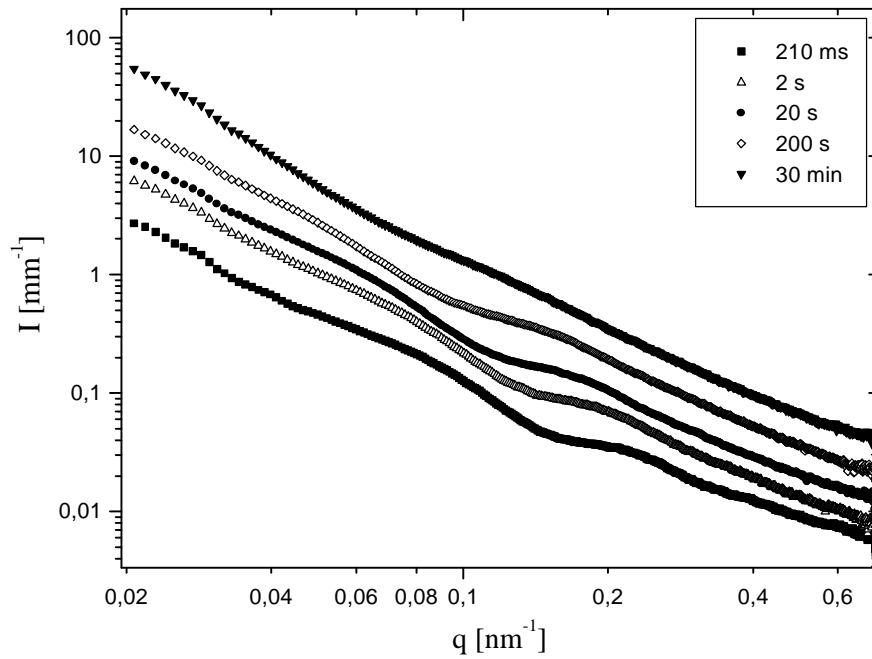


Abb. 57: SAXS Meßkurven des Systems 105 mM TTAB gemischt mit 95 mM SL im Stopped Flow Experiment, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

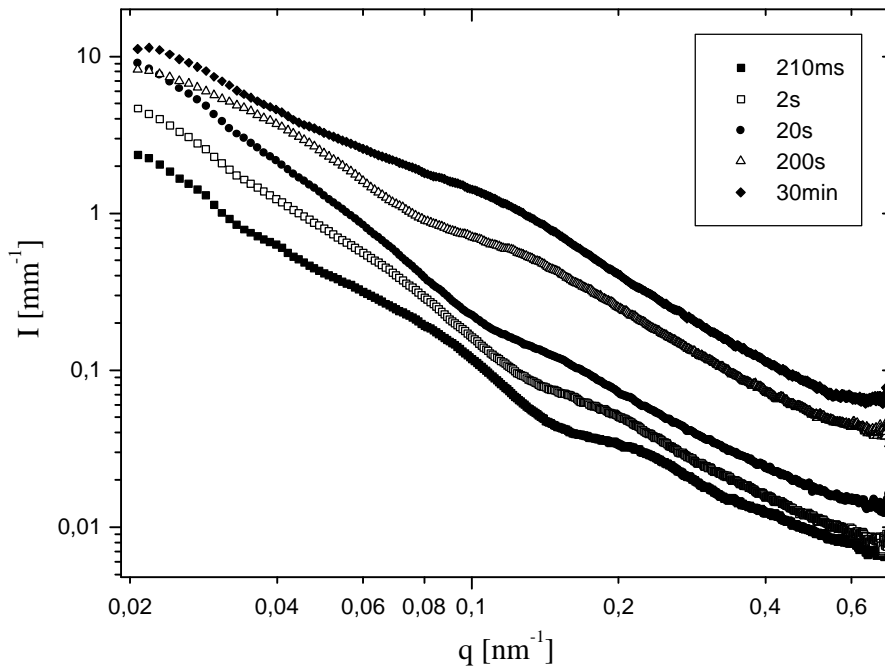


Abb. 58: SAXS Meßkurven des Systems 110 mM TTAB gemischt mit 90 mM SL im Stopped Flow Experiment, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Aus diesen Streukurven wird ersichtlich, daß erstaunlicher Weise die Aufladung keinen stark ausgeprägten Einfluß auf das Erreichen des Endzustandes hat. Bei allen Systemen ist bereits nach der kürzesten Zeit von 210 ms das Streubild, mit einem ausgeprägtem Maximum und Minimum, für ein vesikuläres System zu erkennen. Des weiteren zeigt sich selbst nach 20 Minuten noch eine Änderung des Streubildes (Verschiebung des Minimum zu kleineren q -Werten), welches auf das Anwachsen der Vesikel zurückgeführt werden kann. Aus diesen Messungen wird nun ersichtlich, daß der Vorgang der Vesikelbildung bis zum endgültigen stabilen Zustand durchaus eine Zeitspanne von mehreren Stunde dauern kann. Auch läßt sich rein qualitativ aus der Breite der Peaks der Streukurven ein Rückschluß auf die Polydispersität des Systems ziehen. Mit zunehmender Meßzeit werden die Peaks breiter, was bedeutet, daß die Uneinheitlichkeit der Größenverteilung zunimmt. Dies konnte bereits in Kap. 5.1.3 anhand der FF-TEM Aufnahmen nachgewiesen werden.

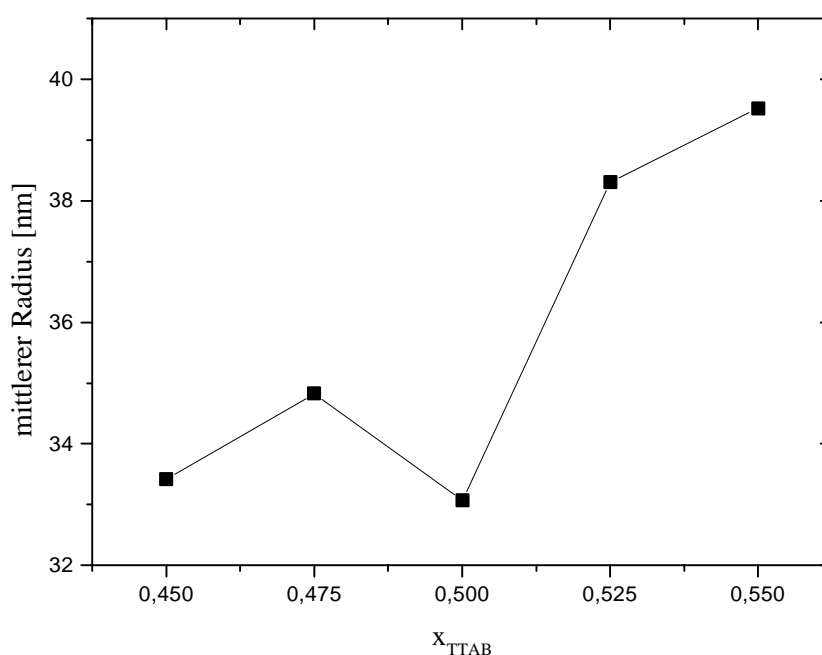


Abb. 59: Mittlerer Vesikel Radius des Systems TTAB/SL bei unterschiedlicher Aufladung erhalten aus den Streukurven der Stopped Flow Experimente nach 30 Minuten

In Abb. 59 sind die mittleren Radien der Vesikel dargestellt, welche aus den Streukurven der Stopped Flow Experimente erhalten wurden. Dabei handelt es sich um die mittleren Radien nach 30 Minuten nach dem Mischen. Wie aus dieser Auftragung ersichtlich wird, liegen bei genau äquimolarer Zusammensetzung die kleinsten Vesikel vor. Mit steigendem Molenbruch an TTAB wächst die Größe der Vesikel an. Da es sich bei TTAB um das Tensid mit der

größeren Kettenlänge im Vergleich zu SL handelt, ändert sich der Packungsparameter dahingehend, daß größere Vesikel gebildet werden. Bei äquimolarer Zusammensetzung ist die Packung in der Lamelle aufgrund der ausgeglichenen Ladung optimal eingestellt, daß die kleinstmöglichen Vesikel gebildet werden können. Neben dem Packungsparameter hat jedoch auch die erforderliche Biegeenergie der Lamelle einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von Vesikeln. Die Energie, welche für die Krümmung einer Tensiddoppelschicht notwendig ist, bestimmt darüber hinaus auch die Größe der gebildeten Vesikel. Das Modell der Biegeenergie, das auf Helfrich zurückgeht, steht in engen Zusammenhang mit dem molekularem Aufbau der Lamelle, d. h. mit der Geometrie der Tensidmoleküle. Zur einer genaueren Beschreibung des Modell der Biegeenergie sei an dieser Stelle auf die entsprechenden Literaturstellen [140-142] verwiesen.

5.2 Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung im System TTAB / Natriumcaprinat (SC)

5.2.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit

Die Phasendiagramme des Systems TTAB / SC / H₂O in Kap. zeigten, daß hier der Bereich der vesikulären Phase sich bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM und bei einer Temperatur von 25 °C nur über einen sehr engen Bereich der Mischungsverhältnisse von kat- zu anionischem Tensid erstreckt. Die Vesikelfase liegt hier im Bereich der Äquimolarität, wobei jedoch in diesem System, im Gegensatz zu den Mischungen aus TTAB mit SL, es nicht zur Bildung eines Vesikelpräzipitates bei 25 °C kommt.

An diesem System wurden nun wiederum Stopped Flow Messung mit Detektion der Leitfähigkeit durchgeführt, indem man eine 100 mM TTAB Lösung mit einer 100 mM SC Lösung mischte. Eine typische Meßkurve dieses Systems ist in Abb. 60 dargestellt. Um nun die Geschwindigkeit für die Vesikelbildung zu bestimmen, wurde hier versucht die Meßkurve mit einer monoexponentiellen Funktion anzupassen. Es zeigte sich jedoch dabei, daß der Abfall der Leitfähigkeit bei diesem System nicht nach einem streng monoexponentiellen Verlauf folgt, sondern daß hier mindestens zwei Relaxationszeiten erhalten werden können. Die Relaxationszeit τ_1 in diesem Fall rund 7 ms und für τ_2 110ms. Im Vergleich dazu wurde bei dem System aus 100 mM TTAB gemischt mit 100 mM SL nur eine Relaxationszeit von 2 ms gemessen.

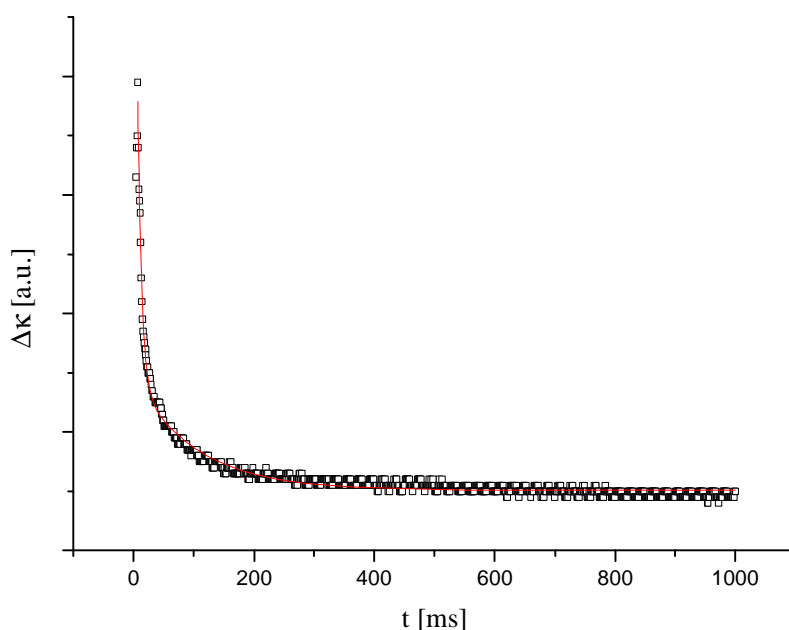


Abb. 60: **k** - Stopped Flow Meßkurve des Systems 100mM TTAB gemischt mit 100 mM SC, (T = 25 °C)

Desweiteren wurden nun auch Stopped Flow Messungen für äquimolare Mischungen an diesem System bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration durchgeführt. Bei Verdünnung dieser Mischungen bleibt die vesikuläre Phase bis hin zu sehr niedrigen Konzentrationen erhalten.

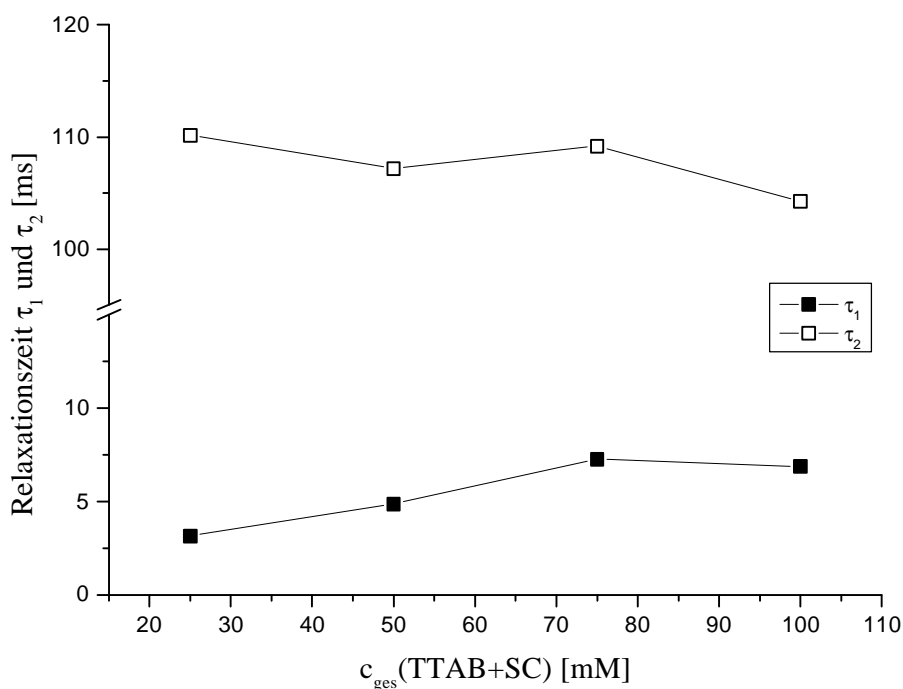


Abb. 61: Vergleich der Relaxationszeiten für äquimolare Mischungen im System TTAB / SC bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration, Stopped Flow Experiment mit Leitfähigkeitsdetektion, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Relaxationszeiten bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration sind in Abb. 61 dargestellt. Die Relaxationszeit τ_1 nimmt mit steigender Gesamtkonzentration zu, die Relaxationszeit τ_2 hingegen bleibt nahezu konstant bei unterschiedlicher Konzentration.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der kinetischen Messungen am System TTAB / SL muß dieses Verhalten anders interpretiert werden. Der einzige Unterschied zwischen beiden Systemen liegt nur bei dem um zwei CH_2 Einheiten kürzeren Alkylkette des anionischen Tensids. Dies bedingt jedoch, daß die cmc der reinen Komponente SC bei 110 mM liegt^[143] im Gegensatz zu der cmc von SL bei 27 mM. Daher liegt bei diesem System das anionische Tensid erst nur als Monomeres vor. Durch das Mischen der anionischen mit der kationischen Komponente wird nun die cmc aufgrund des starken Synergismus zwischen kationischen und anionischen Tensiden erniedrigt und es werden sich zuerst Mischmizellen bilden. Bei der Bildung von Mischmizellen wird das anionische Tensid in die vorhandenen Mizellen aus kationischem Tensid eingebaut, so daß sich somit die Größe und die Form der Mizellen

ändert. Der Grund dafür liegt in dem nun veränderten Packungsparameter, die beim Mischen entstandenen Tensidionenpaare besitzen einen anderen Kopfgruppenplatzbedarf, so daß nun als Struktur für die Mischmizellen Stäbchen oder Scheibchen denkbar sind. Diese stellen auch die Vorstufe zur Bildung der Vesikel dar. Die im Zuge der Stopped Flow Messungen bestimmte Relaxationszeit τ_1 kann somit dem Prozeß der Bildung der Mischmizellen als Vesikelvorstufen zugeordnet werden. Die Konzentrationsabhängigkeit dieses Prozesses kann so erklärt werden, daß die vorhandenen Mizellen aus kationischen Tensid durch die in der Lösung enthaltenen Gegenionen abgeschirmt sind, so daß der Einbau von anionischen Tensid nur relativ langsam von statten geht. Mit steigender Konzentration an molekular gelöstem SC wird die Zeit für die Einlagerung länger.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit für die Relaxationszeit τ_1 besteht darin, daß es sich dabei um die Bildung von Stäbchenmizellen aus Kugelmizellen handelt. Dies erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da selbst in den Phasendiagrammen für einen Kugel-Stäbchen Übergang kein Knickpunkt in der Leitfähigkeit zu beobachten war. Die relativ große Amplitude dieses Prozesses deutet eher darauf hin, daß das Monomere SC in die TTAB Mizellen eingebaut wird, und somit die Leitfähigkeit absinkt.

Im weiteren Verlauf der Vesikelbildung kombinieren diese Mischaggregate nun mit einer längeren Relaxationszeit τ_2 zu den Vesikeln. Die damit verbundene Abnahme der Leitfähigkeit konnte im Stopped Flow Experiment nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeit der Bildung der Vesikel scheint dabei unabhängig von der Gesamtkonzentration zu sein. Im Gegensatz dazu wurde im System TTAB / SL eine starke Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration bei äquimolaren Mischungen gefunden. Hier wird jedoch bei der Betrachtung der Vesikelbildung von zwei mizellaren Lösungen ausgegangen und somit kann man auch von einer unterschiedlichen Kinetik ausgegangen werden.

5.2.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission

Der Verlauf der Vesikelbildung soll nun im weiteren auch mit Hilfe der Detektion der Transmission untersucht werden. Dabei wurden zuerst wieder die äquimolaren Mischungen bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration betrachtet. Die erhaltenen Meßkurven zeigen einen Verlauf wie in Abb. 62 dargestellt. Diese Messungen können im Gegensatz zu den Messungen der Leitfähigkeitsänderung sehr gut mit einer monoexponentiellen Funktion angepaßt werden. Dies bedeutet, daß hier für die Betrachtung der Kinetik nur ein Prozeß zu

Grunde liegen kann. Die erhaltene Relaxationszeit τ_1 beträgt rund 11 ms für eine äquimolare Mischung aus TTAB und SC bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM. Vergleicht man diesen Wert mit den der κ - Stopped Flow Messungen so liegt diese Relaxationszeit τ_1 zwischen den Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 für die Leitfähigkeitsänderung.

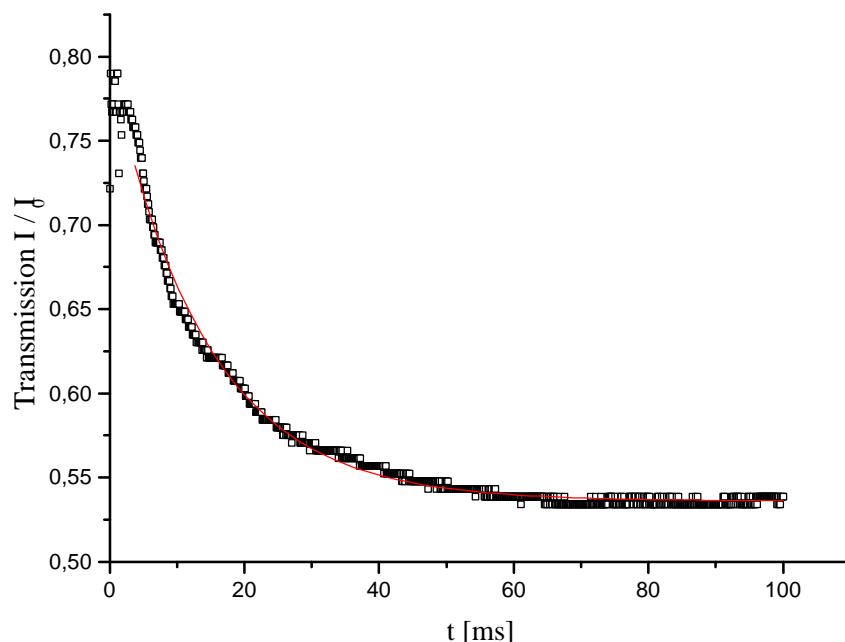


Abb. 62: Stopped Flow Meßkurve des Systems 100mM TTAB gemischt mit 100 mM SC, bei Detektion der Transmission ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Durch die Bildung von entsprechend großen Mischmizellen kann sich schon die Trübung der Proben ändern, insbesondere wird es sich auch bei den Mischmizellen nicht um kugelförmige Mizellen handeln, sondern vielmehr um scheibchen- oder stäbchenförmige Aggregate. Bei diesen Mischmizellen liegt der hydrodynamische Radius wahrscheinlich schon in der in etwa in der Größenordnung der anfangs gebildeten Vesikel. Die relativ kurze Relaxationszeit bedeutet also, daß die Größenzunahme im Zuge des Übergangs zu Vesikeln schon ein Maximum erreicht hat, selbst wenn noch keine vollständig geschlossenen Membranen vorliegen. Die endgültige Bildung der Vesikel ist erst nach der zweiten Relaxationszeit, welche mit Hilfe der Leitfähigkeitsänderung bestimmt wurde, abgeschlossen.

Diese Meßreihe wurde nun auch in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Relaxationszeit τ_1 der Trübung mit sinkender Gesamtkonzentration zunimmt (Abb. 63). Für den Fall einer Gesamtkonzentration von 25 mM an Tensid liegt diese Relaxationszeit schon im Bereich der Relaxationszeit τ_2 aus den Messungen der

Leitfähigkeitsänderung. Somit wird hier die Kinetik der Bildung der eigentlichen Vesikel wiedergegeben, wohingegen bei höherer Konzentration die Relaxationszeit die Bildung der Vesikelvorstufen bestimmt.

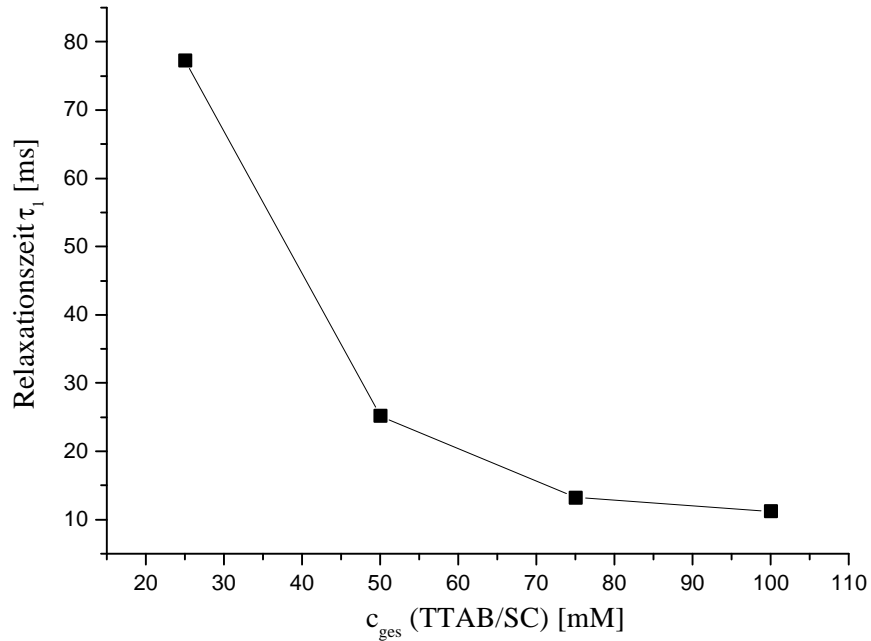


Abb. 63: Vergleich der Relaxationszeit für äquimolare Mischungen im System TTAB / SC bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration, Stopped Flow Experiment mit Transmissionsdetektion, $T = 25^\circ\text{C}$

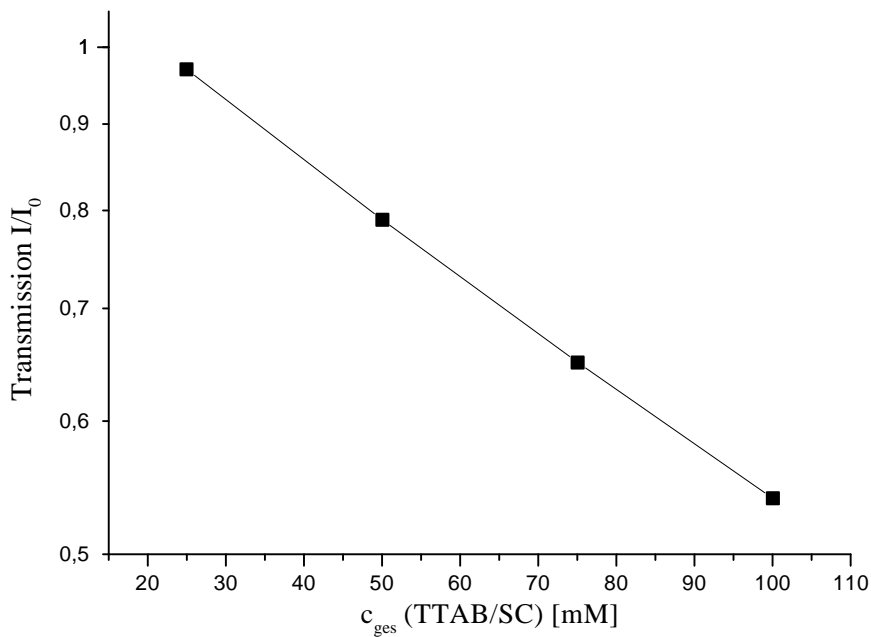


Abb. 64: Logarithmus der Transmission für äquimolare Mischungen aus TTAB / SC bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($T = 20^\circ\text{C}$)

Die Auftragung des Logarithmus der Transmission gegen die Gesamtkonzentration (Abb. 64) liefert einen linearen Zusammenhang und steht daher im Einklang mit dem Lambert Beer'schen Gesetz. Mit steigender Gesamtkonzentration nimmt die Zahl der gebildeten Vesikel zu, womit die Trübung der Proben auch zunimmt.

Einfluß der Temperatur auf die Vesikelbildung

An dem System bestehend aus TTAB und SC in äquimolarem Verhältnis wurden nun auch weitere κ - Stopped Flow Messungen durchgeführt, bei welchen die Temperatur geändert wurde. Dazu wurde das System mit der niedrigsten Konzentration ($c_{\text{ges}} = 25 \text{ mM}$) verwendet. Die erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind in Abb. 65 als Funktion der Temperatur dargestellt. Dabei zeigt sich ein erstaunliches Temperaturverhalten, was auf den ersten Blick nicht ohne weiteres erklärt werden kann.

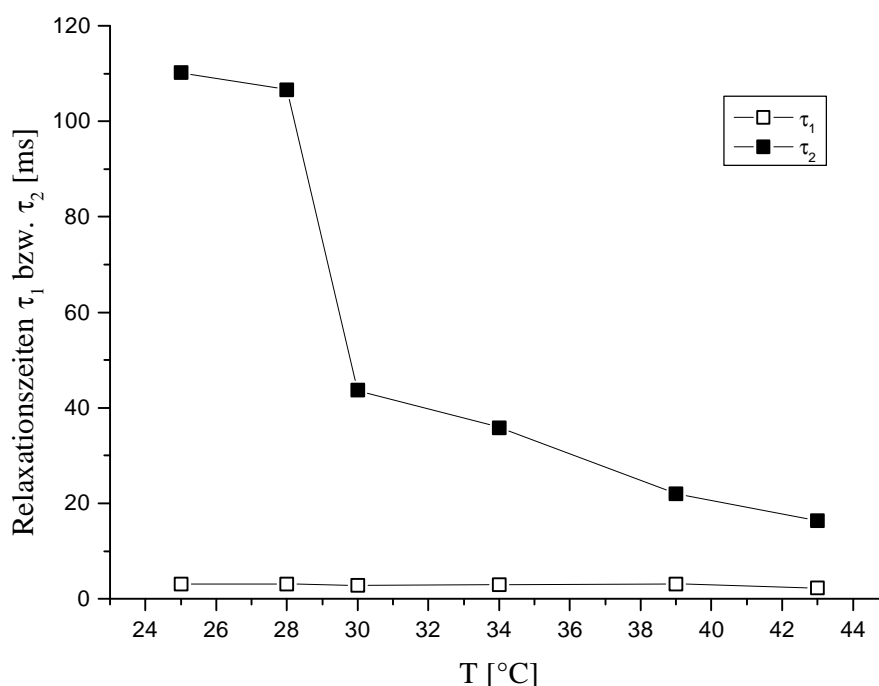


Abb. 65: Vergleich der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 für äquimolare Mischungen im System TTAB/SC ($c_{\text{ges}} = 25 \text{ mM}$), Stopped Flow Experiment mit Leitfähigkeitsdetektion in Abhängigkeit der Temperatur

Als erstes fällt dabei auf, daß die Relaxationszeit τ_1 mit steigender Temperatur konstant bei Werten von 1 - 3 ms bleibt, wobei hier schon fast die Auflösungsgrenze des Stopped Flow

Experimentes erreicht ist. Dies bedeutet, daß der zu Grunde liegende Prozeß, die Bildung von Mischmizellen und Vesikelvorstufen, nicht durch die Temperatur beeinflusst werden kann.

Die Triebkraft für die Bildung von Mischmizellen liegt in der elektrostatischen Anziehung der unterschiedlich geladenen Tenside begründet. Wie bereits in Kap. 3 gezeigt wurde, herrscht in katanionischen Tensidmischungen ein stark positiver Synergieeffekt nur aufgrund der unterschiedlich geladenen Kopfgruppen. Die Bildung von katanionischen Tensidionenpaaren, aus welchen die Mischmizellen dann aufgebaut sind, wird somit durch Anziehungskräfte gesteuert, bei welchen die Temperatur nur einen geringen Einfluß hat. Somit zeigen auch die kinetischen Messungen für die Bildung der Mischmizellen keinen Temperatureinfluß.

Um den Temperaturabhängigkeit besser darzustellen wurde in Abb. 66 $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} stellen einfach den Kehrwert der erhaltenen Relaxationszeiten dar. Aus dieser Auftragung erkennt man deutlich die Temperaturunabhängigkeit von k_1 .

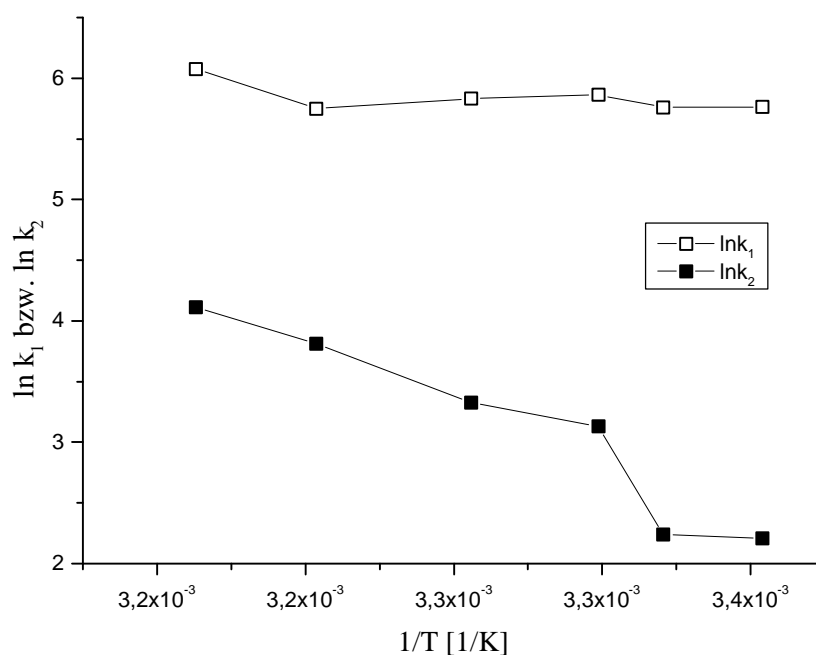


Abb. 66: Auftragung von $\ln k_1$ bzw. $\ln k_2$ gegen $1/T$ für äquimolare Mischungen im System TTAB/SC ($c_{\text{ges}} = 25 \text{ mM}$) aus Stopped Flow Experiment mit Leitfähigkeitsdetektion in Abhängigkeit der Temperatur

Aus der Auftragung von $\ln k_2$ gegen $1/T$ ist ein deutlicher Knickpunkt zwischen 28 und 30 °C zu beobachten. Zu höheren (aber auch zu niedrigeren) Temperaturen ergibt sich ein linearer Verlauf der Kurve, was einem Temperaturverhalten der Kinetik nach der Arrhenius

Gleichung entsprechen würde. Die Relaxationszeit τ_2 bei 28 °C beträgt noch 110 ms und fällt mit Erhöhung der Temperatur auf 40 ms ab.

Wenn man nun die zugehörigen Amplituden betrachtet (Abb. 67) so erkennt man, daß mit dem temperaturabhängigen Übergang zu kürzeren Relaxationszeiten die Amplitude, welche der Leitfähigkeitsänderung $\Delta\kappa$ entspricht, auch zunimmt. Für diese Änderung der Leitfähigkeit gibt es nun verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Zum einem ist davon auszugehen, daß die Zahl der gebildeten Vesikel nicht von der Temperatur abhängt, sondern vielmehr von der Gesamtkonzentration an kat- und anionischem Tensid. Eine Leitfähigkeitsänderung kann zum einem darauf zurückzuführen sein, daß mit steigender Temperatur die Permeabilität der Vesikelmembranen zunimmt und so die Gegenionen besser durch die Membran diffundieren können. Dabei würde man nun eher erwarten, daß bei stärkerer Permeation der Ionen durch die Membran die relative Leitfähigkeitsänderung, d.h. die Amplitude des Prozesses, abnehmen würde.

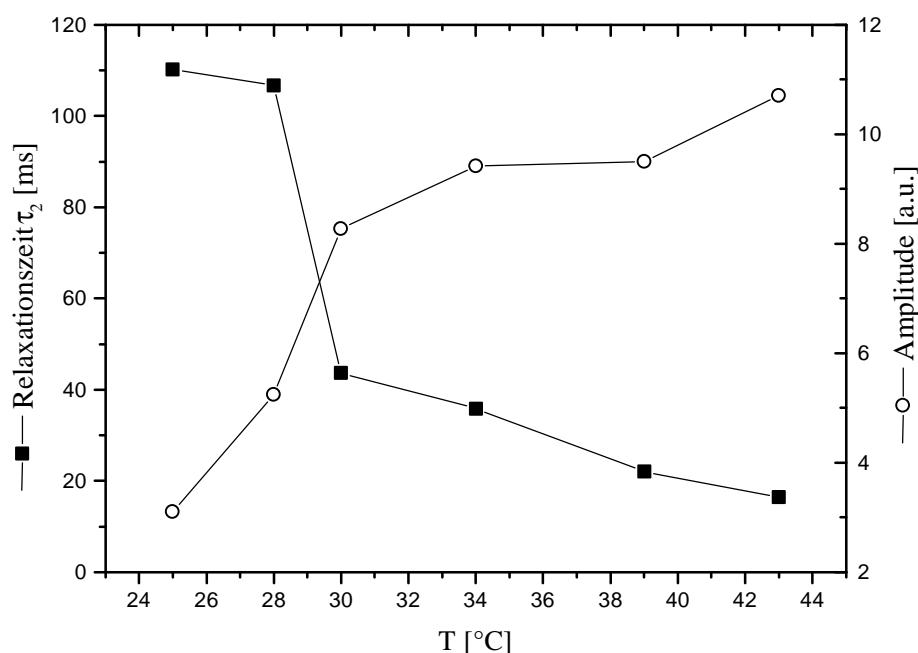


Abb. 67: Relaxationszeit t_2 und zugehörige Amplitude für äquimolare Mischungen im System TTAB/SC ($c_{ges} = 25$ mM), Stopped Flow Experiment mit Leitfähigkeitsdetektion in Abhängigkeit der Temperatur

Da man hier nun genau den umgekehrten Fall beobachtet, also eine Zunahme der Leitfähigkeitsänderung deutet dies auf eine temperaturinduzierte Änderung in der Struktur der Vesikelphase hin. Dabei könnte es sich um Reorganisationsprozesse handeln, z. B. Änderung der Größenverteilung oder der Übergang zu multilamellaren Vesikeln, welche aus mehreren

Schalen aufgebaut sind. Bei diesen wären die Gegenionen zwischen den einzelnen Schalen stärker gebunden und können somit weniger zu gesamten Leitfähigkeit beitragen.

Um nun genauere Aussagen über die erhalten kinetischen Daten und deren Interpretation treffen zu können, wurde nun das temperaturabhängige Verhalten des Systems der äquimolaren Mischungen von TTAB / SC mit verschiedenen Methoden eingehender untersucht.

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen

Für die Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur wurde die selbe Probe verwendet, wie sie durch das Mischen im Stopped Flow Experiment hergestellt wurde. In Abb. 68 ist die Meßkurve für das System aus 25 mM TTAB gemischt mit 25 mM SC in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Bei der Messung wurde die Probe zuerst bei 15 °C temperiert und dann die Temperatur langsam erhöht (Heizrate 1 K/min) bis zu einer Temperatur von 45 °C. Danach wurde die Probe wieder abgekühlt und dabei ebenso die Leitfähigkeit gemessen. In Abb. 68 erkennt man, daß die Heiz- und die Kühlkurve der Leitfähigkeit nahezu identisch verlaufen. Aus dieser Messung kann nun nicht bestimmt werden, ob ein Phasenübergang stattfindet. Sicher ist, daß es nicht zum Abbau der Vesikel kommt, da dies mit einem Anstieg der Leitfähigkeit verbunden wäre. Auch scheint der Übergang zu multilamellaren Vesikeln recht unwahrscheinlich, da beim Aufbau von mehreren Lamellen bei Vesikeln es zu einer Abnahme der Leitfähigkeit kommt. Dafür müßte man einen Knick in der Meßkurve erkennen.

Auch zeigte sich, daß das System über lange Zeit stabil ist. Eine Messung der Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur für 3 Stunden ergab, daß die Leitfähigkeit konstant blieb.

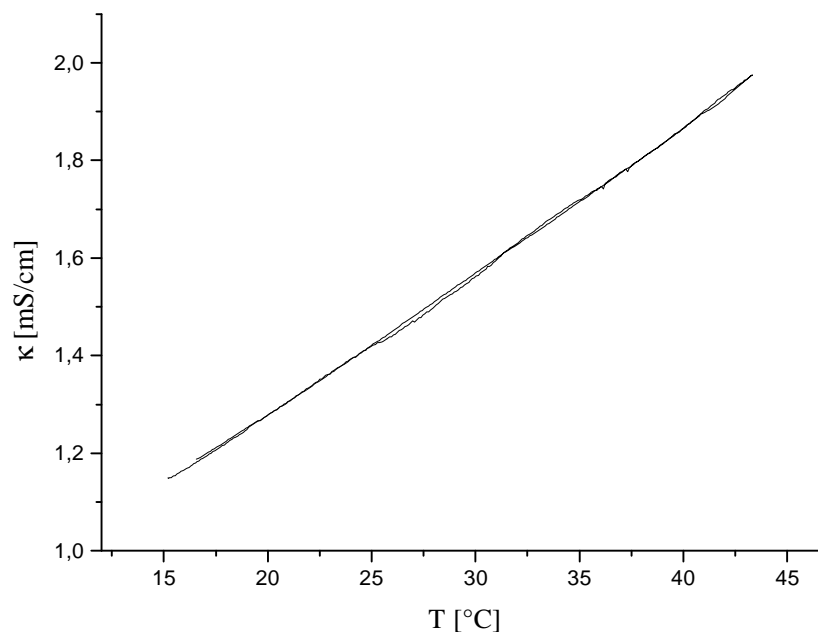


Abb. 68: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, System 12,5 mM TTAB / 12,5 mM SC

Im Vergleich zu der Leitfähigkeit der Vesikellösung aus 12,5 mM TTAB und 12,5 mM SC wurde die Leitfähigkeit einer 12,5 mM NaBr in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

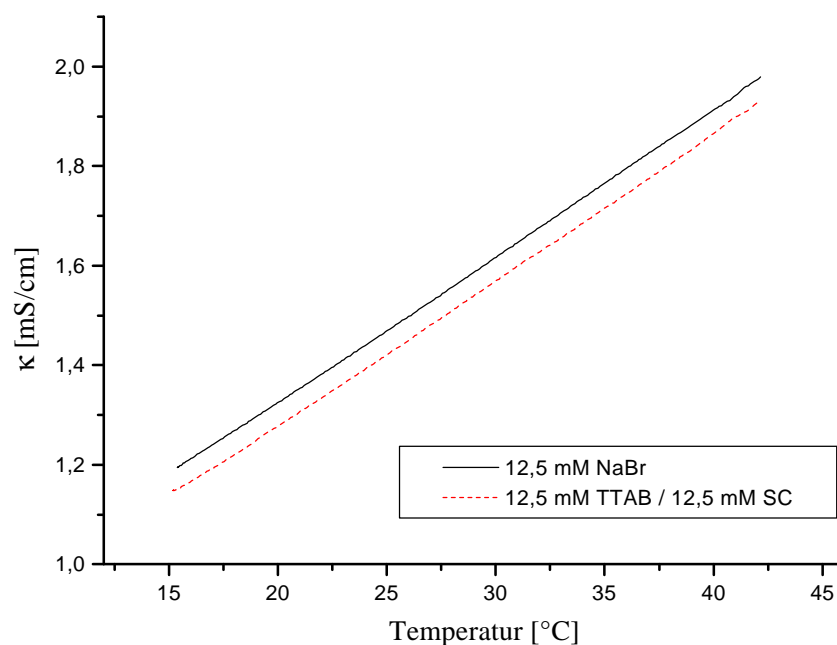


Abb. 69 : Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, System 12,5 mM NaBr im Vergleich zu 12,5 mM TTAB/ 12,5 mM SC

Aus Abb. 69 wird deutlich, daß der Anstieg der Leitfähigkeit der Vesikellösung mit der Temperatur im gleichen Maße abläuft, wie der Anstieg der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung der gleichen Konzentration an Gegenionen.

Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt die Leitfähigkeit von 12,5 mM NaBr 1,47 mS/cm, dagegen weist die Vesikellösung mit gleicher Elektrolytkonzentration eine Leitfähigkeit von 1,42 mS/cm auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das in die Vesikel eingeschlossene Salz keinen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit des Systems liefert. Der Unterschied der Leitfähigkeit beträgt dabei nur 4 %, was bedeuten würde, daß das eingeschlossene Vesikelvolumen 4 % des Gesamtvolumen betragen würde. Daraus kann man wieder unter Berücksichtigung von Gl. 37 einen mittleren Radius von 60 nm für die Vesikel berechnen. Natürlich liefern auch die Tensidmoleküle, welche nicht in die Vesikelmembran eingebaut wurden, einen Beitrag zur makroskopisch meßbaren Leitfähigkeit. Die Zusammensetzung der Vesikelmembranen kann auch aufgrund der Krümmung der Tensiddoppelschicht von der Innen- zur Außenseite variieren. Dies kann bedeuten, daß eine Tensidspezies im Überschuß an der Vesikelaußenseite angereichert ist, und somit die einzelnen Vesikel geladen sind, wenn auch aufgrund der Abschirmung durch die Gegenionen diese Ladung nur sehr gering ist. Daher ist hier eine direkte Bestimmung des Einschlußvolumens der Vesikel aus der bestimmten Leitfähigkeit nicht möglich. Des weiteren wäre es durchaus denkbar, daß das eingeschlossene Salz einen Beitrag zu Leitfähigkeit liefert. Im untersuchten Temperaturbereich können die Tensidketten der Vesikelmembran schon im fluiden Zustand vorliegen, so daß die Flexibilität und Permeabilität der Membranen recht groß ist. Dies würde nun im weiteren eine gewisse Permeation von Ionen durch die Membran erlauben.

Temperaturabhängige Trübungsmessung

Ausgehend vom obigen System wurde nun auch untersucht, ob in Abhängigkeit der Temperatur eine Änderung der Transmission zu verzeichnen ist.

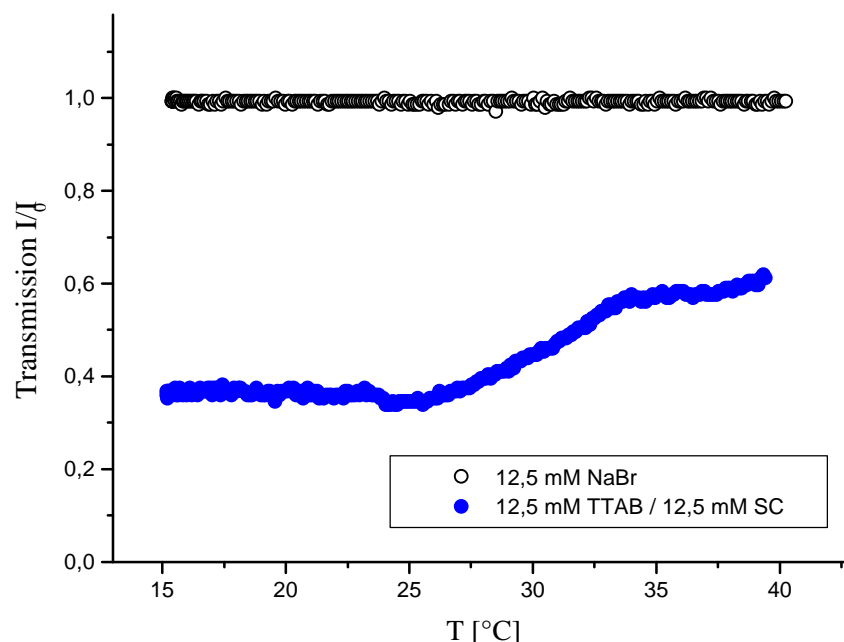


Abb. 70: Transmission in Abhängigkeit der Temperatur, System 12,5 mM NaBr im Vergleich zu 12,5 mM TTAB/ 12,5 mM SC

Die reine Salzlösung aus 12,5 mM NaBr wurde dabei als Referenzlösung verwendet und ihre Transmission auf 100 % festgelegt. Die erhaltene Meßkurve für die Vesikellösung liefert nun einen Anstieg der Transmission im Bereich von 25 bis 34 °C. Dabei stieg die Transmission von 0,35 auf 0,57 an.

Dieser Anstieg der Transmission kann im Zusammenhang mit einer Änderung der Polydispersität der Vesikellösung stehen. Eine einheitlichere Verteilung der Größe der Vesikel führt makroskopisch zu einer Abnahme der Trübung. Der Übergang zu Mizellen, bei welchem auch ein Anstieg der Transmission zu beobachten wäre, kann anhand vorangegangenen Leitfähigkeitsmessungen ausgeschlossen werden. Für eine Phasenumwandlung von Vesikeln zu Mizellen würde man einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit erwarten.

Der Anstieg der Transmission erfolgt in dem gleichen Temperaturbereich, in welchem auch die kinetischen Messungen eine weitere Relaxationszeit liefern. Damit wäre bewiesen, daß

im Zuge eine Veränderung der Struktur es auch zu einer unterschiedlichen Bildungskinetik kommt.

Trübungsmessungen bei konstant 25 °C über einen längeren Zeitraum (mehrere Stunden) zeigten keine Änderung der Transmission in Abhängigkeit der Zeit. Die Vesikellösung ist damit sehr stabil und es laufen keine weiteren Reorganisationsprozesse über einen längeren Zeitraum ab. Auch kommt es, wie bereits erwähnt wurde, nicht zur Bildung eines Vesikelpräzipitates.

Untersuchung des Phasenüberganges mit Hilfe von DSC Messungen

Um nun eine genauere Aussage über das Verhalten des Systems TTAB / SC in Abhängigkeit der Temperatur treffen zu können, wurden DSC – Messungen durchgeführt.

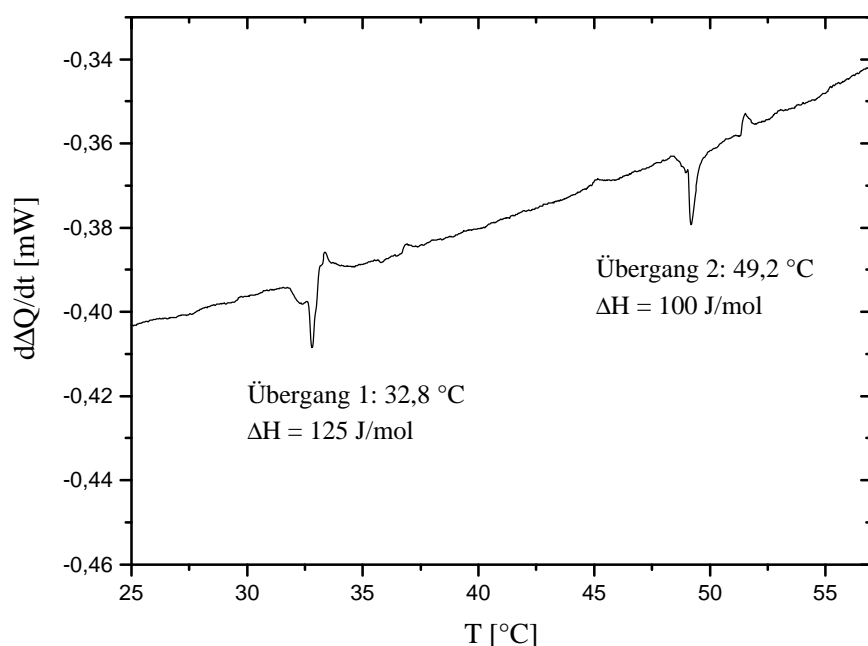


Abb. 71 : DSC Meßkurve des Systems 12,5 mM TTAB/ 12,5 mM SC (Heizkurve)

Aus der DSC – Kurve (Abb. 71) wird deutlich, daß während des Aufheizvorganges ein endothermer Übergang erster Ordnung bei 32,8 °C und ein zweiter endothermer Übergang bei 49,2 °C stattfindet. Die Enthalpie ΔH für den ersten Übergang beträgt 125 J/mol, dabei bezieht sich ΔH auf die Gesamtkonzentration an kat- und anionischem Tensid. Anhand dieser relativ geringen Enthalpie kann man schon ausschließen, daß es sich dabei um das Schmelzen der Tensidketten in der Vesikelmembran handelt. Bei dem vergleichbaren System aus TTAB

und SL wurde eine Enthalpie ΔH für das Aufschmelzen der Tensidketten von 30 kJ/mol gefunden. Es ist also eine um über zwei Größenordnungen größere, im Vergleich zu der in Abb. 71 bestimmten, Energie nötig, um vom kristallinen zum fluiden Zustand der Vesikelmembran zu gelangen. Des weiteren lag der β - α - Übergang bei TTAB / SL bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von rund 20 °C. Aus diesen beiden Überlegungen und noch zusätzlich der zu betrachtenden relativ hohen Leitfähigkeit der Vesikelphase kann man davon ausgehen, daß im untersuchten Temperaturbereich die Tensidketten in der vesikulären Phase des Systems TTAB / SC bereits im fluiden Zustand vorliegen. Auch zeigen DSC Messungen in einem niedrigerem Temperaturbereich bis zu 5 °C keinen derartigen Übergang. Bei einer Temperatur von 49,2 °C kann man nun einen weiteren Phasenübergang beobachten. Dieser ist jedoch im Vergleich zum ersten Übergang weniger stark ausgeprägt und besitzt eine Enthalpie von nur 100 J/mol.

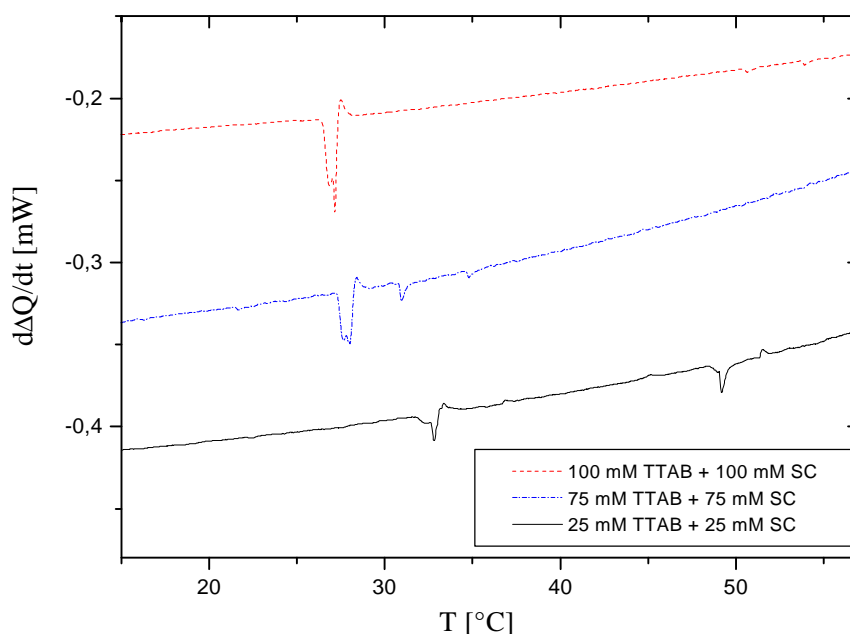


Abb. 72: DSC - Aufheizkurven der äquimolaren Mischungen von TTAB/SC bei verschiedener Gesamtkonzentration

Um diese Ergebnisse besser reproduzieren zu können, wurden weitere DSC –Messungen an diesem System bei gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Gesamtkonzentration durchgeführt (Abb. 72). Die Gesamtkonzentration betrug dabei 25, 75 und 100 mM. Bei den verschiedenen Aufheizkurven kann wiederum der erste Übergang beobachtet werden, die Übergangsenthalpie ΔH liegt bei allen drei Mischungen bei rund 125 J/mol, somit handelt es sich dabei um identische Vorgänge. Die Übergangstemperatur wird leicht zu niedrigeren

Werten mit steigender Konzentration (Abb. 73) verschoben. Dagegen konnte der zweite Übergang nur bei der Mischung mit der niedrigsten Konzentration beobachtet werden.

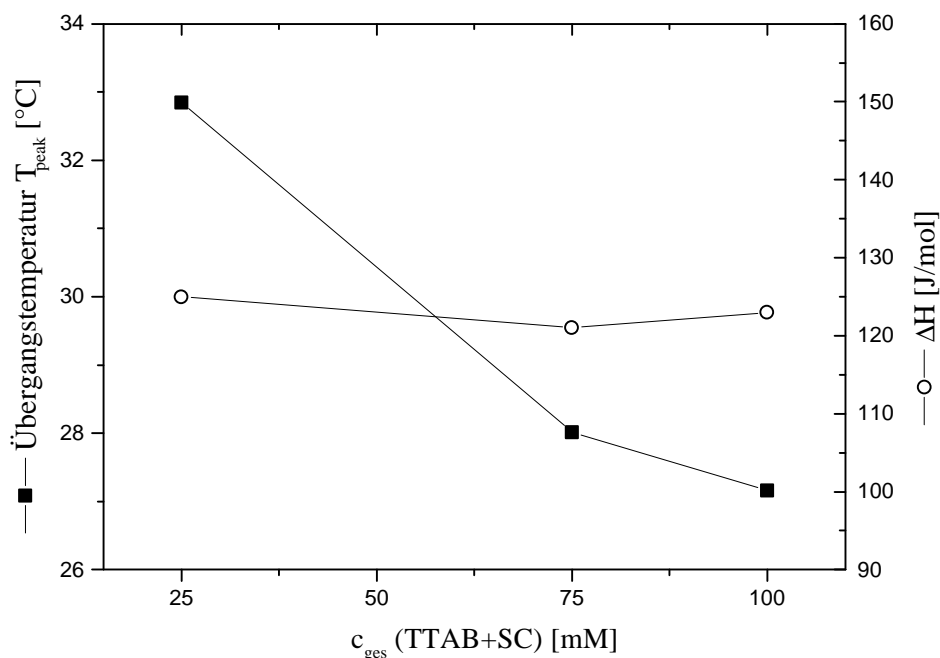


Abb. 73: Übergangstemperatur und -enthalpie der äquimolaren Mischungen von TTAB und SC bei verschiedener Gesamtkonzentration

Aus den hier nun bestimmten Enthalpien bestätigt sich die Vermutung, daß es sich bei dem erste Übergang nicht um das Schmelzen der Tensidketten, dem β - α - Übergang handelt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem katanionischen System aus CTAOH und Hydroxynaphthoesäure^[34,144], so wurde an diesem System auch ein Nebenübergang bei höherer Temperatur gefunden, welcher nicht dem β - α - Übergang entspricht. Dieser Nebenübergang wurde von C. Manohar et al.^[144] mit Hilfe von Messungen der Fluoreszenzanisotropie untersucht. Es wurde eine starke Zunahme der Fluoreszenzanisotropie in dem Temperaturbereich dieses Überganges gefunden, was auf eine erhöhte Mobilität des Naphthoations schließen läßt. Die Oberfläche der Vesikel, welche aus einem zweidimensionalen Gitter von katanionischen Tensidionenpaaren aufgebaut ist, schmilzt nun ab einer gewissen Temperatur auf. Aufgrund dieses „Kopfgruppenschmelzens“ können nun die Ionenpaare dissoziieren und es ändert sich die Zusammensetzung der Vesikelmembran. Damit wäre auch eine erhöhte Permeabilität der Membran verbunden, was durch eine Zunahme der Leitfähigkeit belegt wurde. Anhand von DSC Messungen^[34] konnte für das System CTAHNC eine Übergangsenthalpie von 500 J/mol bestimmt werden.

Aus diesen Ergebnissen kann man nun schließen, daß es sich bei dem Nebenübergang im System TTAB / SC auch um ein Aufschmelzen der Bilayeroberfläche der Vesikelmembran handelt. Die Übergangsenthalpie liegt jedoch hier um Faktor vier niedriger im Vergleich zum CTAHNC System. Dies läßt sich jedoch damit erklären, daß aufgrund der Größe und der Starrheit des Naphthoations dort eine größere Energie notwendig ist, damit es zu einer Dissoziation der Ionenpaare kommt. In unserem Fall werden mit einem Aufschmelzen der Oberfläche wahrscheinlich die Caprinationen in die Lösung dissoziieren, da diese im Vergleich zu den TTA^+ Ionen die niedrigere cmc aufweisen und somit besser als Monomeres gelöst vorliegen können.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit konnte in dem System TTAB / SC nicht festgestellt werden. Dies kann man jedoch darauf zurückführen, daß hier ja äquimolare Mengen an Elektrolyt vorliegen. Durch diese hohe Elektrolytkonzentration besitzt die vesikuläre Lösung schon eine wesentlich höhere Leitfähigkeit und ein möglicher Anstieg der Leitfähigkeit kompensiert.

Die Verschiebung des Nebenüberganges zu höheren Temperaturen wurde auch im CTAHNC System gefunden. Dort konnte bei genau äquimolarer Zusammensetzung der Proben die höchste Übergangstemperatur gefunden werden. Im System TTAB / SC zeigte sich, daß bei äquimolarer Einwaagekonzentration die Mischmizellen einen Überschuß an TTAB aufweisen, der Molenbruch von TTAB in der Mizelle betrug 0,6. Somit wird auch die optimale Zusammensetzung der Vesikelmembran nicht der Einwaagezusammensetzung entsprechen, sondern es wird tendenziell mehr TTAB eingebaut. Werden nun die vesikulären Lösungen von einer Gesamtkonzentration von 100 mM auf 25 mM verdünnt, so können die Ionenpaare stärker dissoziieren, es werden mehr Caprinationen als Monomeres gelöst sein und die Zusammensetzung der Tensiddoppelschicht der Vesikel weist einen Überschuß an TTAB auf. Somit sind bei geringerer Gesamtkonzentration die Vesikelmembranen stabiler, so daß die Übergangstemperatur ansteigen wird (Abb. 73).

Der zweite Übergang bei 49 °C mit einer ebenso geringen Enthalpie von nur 100 J/mol wurde nur bei der vesikulären Lösung mit einer Gesamtkonzentration von 25 mM festgestellt. Bei diesem Übergang handelt es sich nun um einen klassischen Vesikel – Mizell – Übergang. Mit der höheren Temperatur verschiebt sich bei ionischen Tensiden die cmc zu größeren Konzentrationen, da die Monomerlöslichkeit der Tenside ansteigt. Bei der nun sehr geringen Konzentration von 25 mM wird nun schon so viel Tensid als Monomeres vorliegen, daß nun keine vesikulären Strukturen mehr ausgebildet werden können und ein Phasenübergang zu einer isotropen mizellaren L_1 - Phase stattfindet. Mit steigender Gesamtkonzentration konnte im untersuchten Temperaturbereich dieser Phasenübergang nicht mehr festgestellt werden.

Interpretation der kinetischen Messungen am System TTAB / SC in Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit

Bei den durchgeführten Stopped Flow Experimenten wurden zwei Lösungen aus kationischen und anionischen Tensid bei gleichen Konzentrationen miteinander gemischt und man gelangt somit in eine vesikuläre Phase. Das anionische Tensid SC, welches bei den verwendeten Konzentrationen noch als Monomeres vorliegt, wird mit dem kationischen Tensid TTAB, das sich in der isotropen mizellaren Phase befindet, kombiniert. Im Verlauf der Vesikelbildung wird nun mit einer Relaxationszeit τ_1 die Bildung von Mischmizellen und Vesikelvorstufen durch Einbau von Monomeren SC in die kationischen Mizellen aus TTAB stattfinden. Dieser Prozeß ist relativ unabhängig von der Temperatur und läuft innerhalb einer Zeit von 1 bis 3 ms ab. Im Zuge einer Relaxationszeit τ_2 schließen sich nun diese offenen Strukturen der Vesikelvorstufen zu geschlossenen Vesikeln. Das Schließen der Vesikel konnte durch die damit verbundene Abnahme der Leitfähigkeit detektiert werden. Bei der Bildung der Vesikel zeigte sich ab einer gewissen Temperatur eine starke Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit. Als Grundlage für diese Änderung, welche nicht mehr dem üblichen Arrhenius Verhalten folgt, konnte ein Phasenübergang innerhalb der Vesikelfase nachgewiesen werden. Dabei zeigte es sich, daß die Übergangstemperatur von der Gesamtkonzentration an katanionischem Tensid abhängt. Bei diesem Phasenübergang handelt es sich höchstwahrscheinlich um das Aufschmelzen der Oberfläche der Vesikelmembran. Dadurch können nun die katanionischen Ionenpaare dissoziieren und die Zusammensetzung der Membran wird sich ändern, aufgrund der Dissoziation des besser löslichen Caprinations. Infolge dessen findet nun auch eine Änderung der Mikrostruktur der vesikulären Phase statt.

Somit konnte an diesem System gezeigt werden, daß die Struktur des erhaltenen Endzustandes einer vesikulären Phase einen entscheidenden Einfluß auf die Bildungskinetik hat.

5.3 Kinetische Untersuchungen zur Vesikelbildung

im System TTAOH / Texapon N₇₀-H (TexH)

5.3.1 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit

Die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten vesikulären Systeme hatte alle die Besonderheit gemein, daß sie noch Gegenionen, wie z. B. Na⁺ oder Br⁻ enthielten. Durch diese wird das Phasenverhalten beeinflusst, was letztendlich wiederum einen Einfluß auf die Bildungskinetik der Vesikelphasen hat. Daher wurde nun versucht, die Gegenionen der Tenside mit Hilfe von Ionentauschern zu entfernen, so daß man kat- und anionische Tenside mit H⁺ bzw. OH⁻ als Gegenion erhält. Beim Mischen dieser Tensidlösungen kombinieren die H⁺ und OH⁻ zu Wasser und man erhält ein salzfreies System, in welchem die Ladung der Aggregate nicht elektrostatisch abgeschirmt ist. In den katanionischen Systemen mit den Salzen der Alkylcarbonsäuren als anionischem Tensid ist dies jedoch nicht auf diesem Weg möglich, da die freien Säuren nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind. Daher ist ein direkter Vergleich der Kinetik mit Hilfe von Stopped Flow Experimenten der beiden Systeme TTAB / SL mit TTAOH / Laurinsäure (LH) nicht möglich. Daher wurde nun ein vergleichbares anionisches Tensid gesucht, welches bei Austausch des Gegenions noch wasserlöslich bleibt. Dabei erwies sich die Verbindung Texapon N₇₀ als geeignet. Bei diesem Tensid handelt es sich um das Natriumsalz einer Dodecylethoxysulfonäure, mit einer mittleren Anzahl von Ethoxygruppen von 2,5. Das System TTAOH / Texapon N₇₀ – H zeigt sich bei der Betrachtung der Kinetik der Vesikelbildung als besonders interessant. In diesem System erstreckt sich die vesikuläre Phase über einen weiten Bereich des Mischungsverhältnisses wie in Kap. 4.4 gezeigt werden konnte.

Darüber hinaus sinkt die Leitfähigkeit im Zuge der Vesikelbildung stark ab und somit ist es möglich die Vesikelbildung mit Hilfe der Leitfähigkeitsdetektion zu verfolgen. Im Stopped Flow Experiment wurde nun eine 100 mM TTAOH Lösung mit einer 100 mM TexaponH Lösung gemischt. Bei beiden Lösungen befindet man sich weit über der kritischen Mizellbildungskonzentration, so daß man beim Mischen den Übergang von Mizellen zu Vesikeln beobachten kann. In Abb. 74 ist der Verlauf der Stopped Flow Meßkurve dargestellt. Die Anpassung der Meßkurve liefert auch bei diesem System zwei charakteristische Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 .

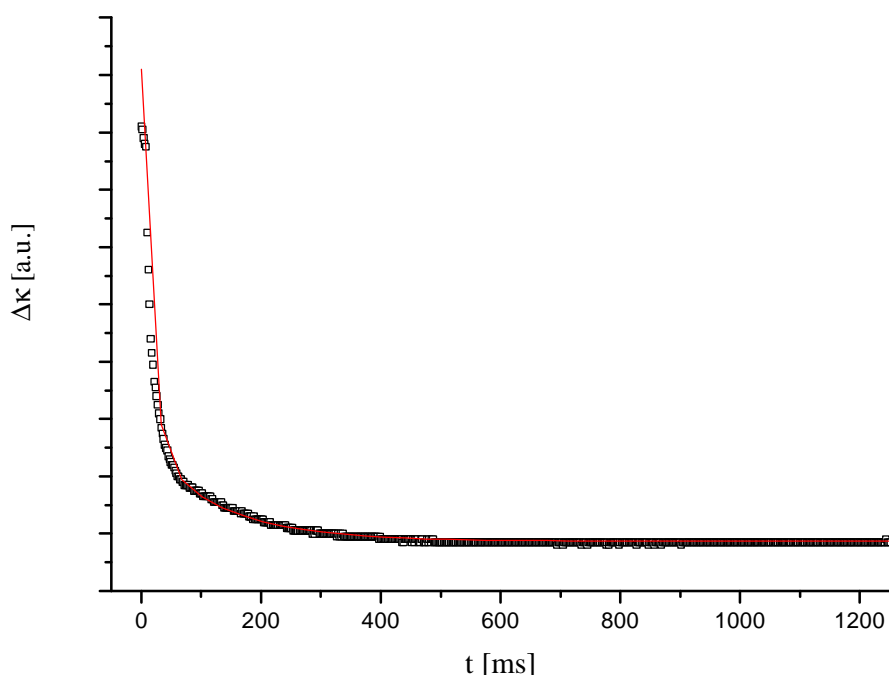


Abb. 74: *k*-Stopped Flow Meßkurve für das System 100 mM TTAOH gemischt mit 100 mM TexH

Der Wert für die Relaxationszeit τ_1 beträgt 25 ms und der Wert für τ_2 128,5 ms. Aus diesem Ergebnis wird deutlich, daß die Vesikelbildung über zwei Stufen verläuft. Aus den bisherigen Ergebnissen kann man schließen, daß im Zuge der Relaxationszeit τ_1 Aggregate aus den katanionischen Ionenpaare gebildet werden, welche die Vesikelvorstufen darstellen, und im Verlauf von τ_2 die Bildung der geschlossenen Vesikelstrukturen abgeschlossen ist. Da im Stopped Flow Experiment mit Leitfähigkeitsdetektion keine Änderung der Leitfähigkeit bei längerer Meßzeit zu beobachten war, kann man daraus folgern, daß es nicht mehr zur Bildung weiterer Vesikel kommt. Des weiteren ist auch der Aufbau von multilamellaren Vesikeln ausgeschlossen, da dieser auch mit einem weiteren Abfall der Leitfähigkeit, aufgrund der eingeschlossenen Ladungen zwischen den einzelnen Schalen, verbunden ist.

Diese Stopped Flow Messungen wurden nun in gleicher Weise an verdünnten Lösungen, mit einer daraus resultierenden Gesamtkonzentration von 75, 50 bzw. 25 mM, durchgeführt. Auch bei diesen Messungen wurden die erhaltenen Meßkurven (siehe Abb. 75) mit einer biexponentiellen Fitfunktion angepaßt. Der Kurvenverlauf gleicht dem Ergebnis, daß für die Mischung von 100 mM TTAOH mit 100 mM TexH erhalten wurde. Um die Meßkurven und die daraus resultierenden Relaxationszeiten direkt vergleichen zu können, wurde immer eine Meßdauer von 1 s gewählt.

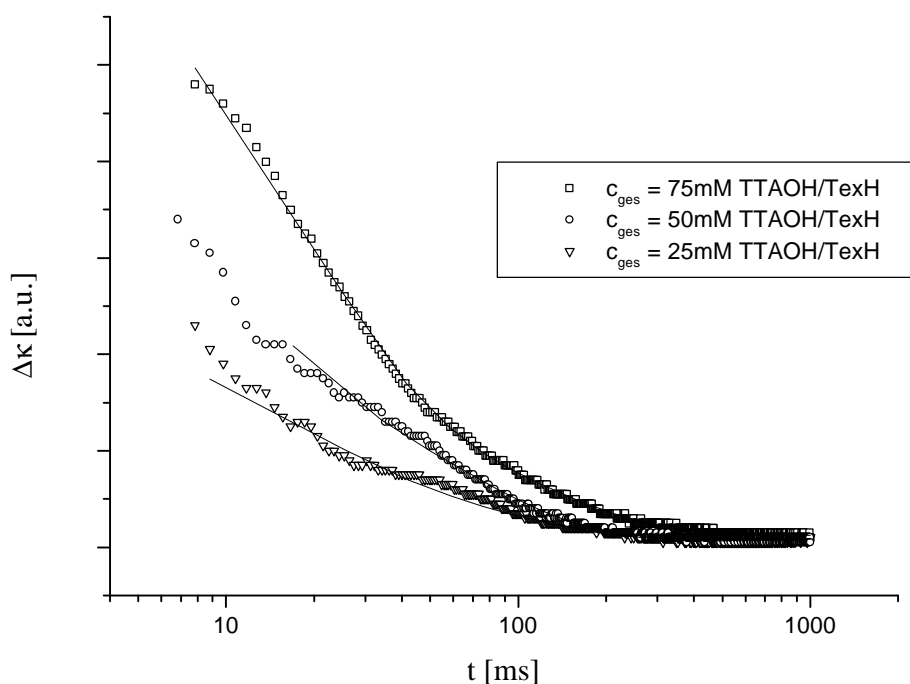


Abb. 75: *k*-Stopped Flow Meßkurven für das System TTAOH gemischt mit TexH im äquimolarem Verhältnis bei unterschiedlicher Gesamtkonzentration ($\frac{3}{4}$ biexponentielle Fitfunktion)

Die aus den Meßkurven erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 für den Abfall der Leitfähigkeit, sind in Abb. 75 in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration an kationischem und anionischem Tensid dargestellt. Wie daraus ersichtlich wird, bleibt die Relaxationszeit τ_1 nahezu konstant und die Relaxationszeit τ_2 nimmt mit steigender Tensidkonzentration linear zu. Vergleicht man die Größenordnung der Relaxationszeiten mit dem System TTAB / SL, welches noch die Gegenionen enthält, so fällt als erstes auf, daß man hier zwei Relaxationszeiten erhält. Des weiteren ist die Leitfähigkeitsänderung im System mit Gegenionen bei vergleichbarer Konzentration schon nach wenigen Millisekunden abgeschlossen, im Gegensatz dazu dauert dieser Prozeß im System ohne Elektrolyt um zwei Größenordnungen länger. Somit ist die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel im System TTAOH / TexH noch eher mit dem System TTAB / SC zu vergleichen.

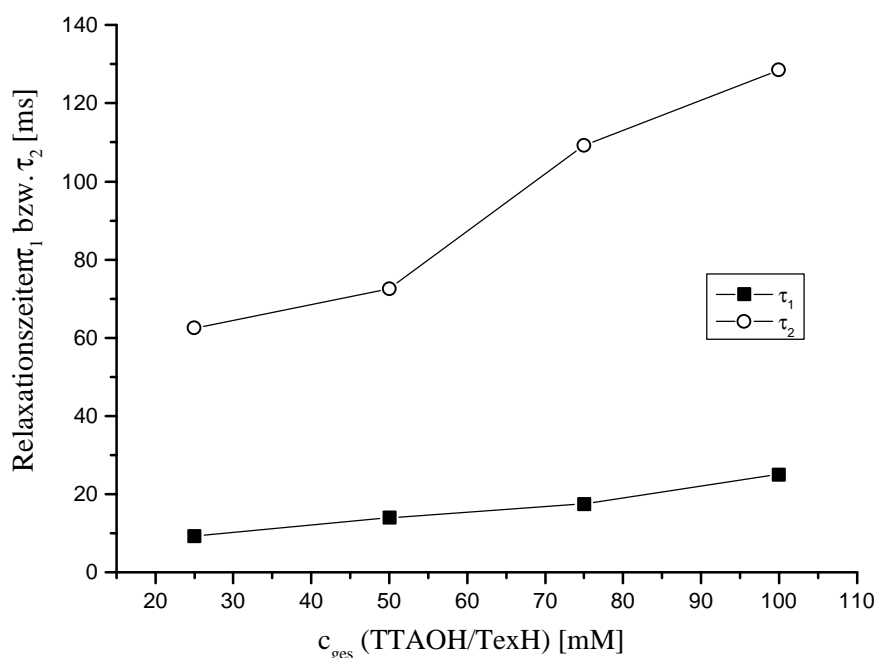


Abb. 76: Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 bestimmt aus den *k*-Stopped Flow Messungen für das System TTAOH / TexH in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration

Die Bildung der Vesikel läßt sich hier wie folgt erklären: Im ersten Schritt kombinieren die Gegenionen H^+ und OH^- zu Wasser. Dieser Schritt erfolgt so schnell, daß er nicht mit der Stopped Flow Methode zeitlich aufgelöst werden kann. Im weiteren werden nun die Mizellen des kationischen Tensids mit den Mizellen des anionischen Tensids miteinander rekombinieren, in welchen das Tensid nun als katanionische Ionenpaare (IP) vorliegt. Aus diesen Mischmizellen erfolgt nun im Zuge der Relaxationszeit τ_1 die Bildung der eigentlichen Vesikelvorstufen, welche noch nicht als geschlossene Vesikel vorliegen, sondern vielmehr als lamellare Fragmente oder scheibchenförmige Aggregate. Die Bildung dieser Vesikelvorstufen ist nur wenig abhängig von der Gesamtkonzentration, so ist nur eine leichte Zunahme der Relaxationszeit mit der Konzentration zu verzeichnen. Dies kann man darauf zurückführen, daß die Bildung von Mischmizellen hauptsächlich durch die unterschiedliche Ladung begünstigt wird und dadurch kann die Geschwindigkeit nur wenig durch die Konzentration beeinflußt werden.

Diese Vesikelvorstufen, welche auch als lamellare Fragmente vorliegen können, aggregieren nun im Zuge der Relaxationszeit τ_2 zu geschlossenen Vesikeln, verbunden mit einer weiteren Abnahme der Leitfähigkeit. Der Zusammenhang zwischen Gesamtkonzentration und der Bildungsgeschwindigkeit ist hier hingegen nur schwer zu erklären. Da man sich bei den gewählten Konzentrationen bei diesem System weit über der cmc befindet, liegt das Tensid

vorwiegend in Form von Aggregaten vor, und die Monomerkonzentration ist im untersuchten Bereich nahezu konstant. Mit steigender Gesamtkonzentration steigt nun also die Zahl der ursprünglich vorhandenen Aggregate an. Zur Bildung von Vesikeln ist es nun notwendig, daß diese sich zu größeren Strukturen zusammenlagern, welche letztendlich dann die Vesikel bilden. Für den Fall, daß nun viele Aggregate vorliegen, dauert es nun auch eine längere Zeit bis alle Vorstufen (Ionenpaarassoziate, IPA) gebildet worden sind.

5.3.2 Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission

Um die erhaltenen Ergebnisse der Stopped Flow Messungen mit Leitfähigkeitsdetektion zu überprüfen, wurden nun auch Stopped Flow Versuche mit Hilfe der Detektion der Transmission durchgeführt. Aus Messungen an den Systemen mit katanionischen Systemen der Alkylcarbonsäuresalzen mit Akyltrimethylammoniumsalzen ist bekannt, daß im Zuge der Bildung der Vesikel auch die Trübung der Proben ansteigt, welches auch als direktes Maß zur Bestimmung der Kinetik der Vesikelbildung herangezogen werden kann. Auch im Fall des Systems TTAOH / TexH kann man diese Methode verwenden, da die Vesikellösungen eine deutlich stärkere Trübung als die mizellaren Ausgangslösungen aufweisen. Daher wurde nun wiederum im Experiment eine 100 mM TTAOH Lösung mit einer 100 mM TexH Lösung in der Stopped Flow Meßzelle gemischt. Die erhaltene Meßkurve ist in Abb. 77 dargestellt.

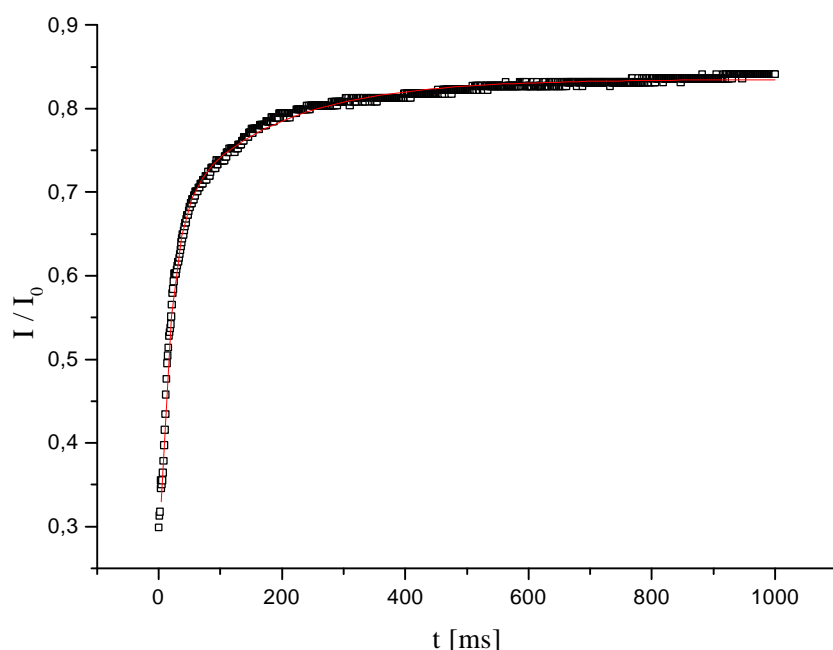


Abb. 77: Stopped Flow Meßkurve für das System 100 mM TTAOH gemischt mit 100 mM TexH (Detektion der Transmission)

Die beiden Ausgangslösungen liegen in der mizellaren L_1 – Phase vor, sind isotrop und besitzen nahezu die Viskosität von Wasser. Der Verlauf der Meßkurve zeigt nun aber ein Ergebnis, welches in dieser Form nicht erwartet wurde. Die Transmission steigt nun, wider aller Erwartung, im zeitlichen Verlauf an und fällt nicht ab, wie es für die Bildung der Vesikel in den Systemen mit Salz zu beobachten war.

Zur Auswertung der Meßkurve wurde mit einer biexponentiellen Funktion die beste Übereinstimmung mit der Meßkurve gefunden. Diese Funktion liefert nun wiederum zwei charakteristische Relaxationszeiten τ_1 bzw. τ_2 für die Bildung der Vesikel (vgl. κ - Stopped Flow Messungen). Der Wert für die Relaxationszeit τ_1 beträgt 18,2 ms und der Wert für τ_2 164,6 ms. Diese Daten stehen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, im Einklang mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsdetektion. Auch hier wird deutlich, daß die Vesikelbildung über zwei Stufen verläuft.

Dieses Experiment wurde nun auch mit verdünnten Lösungen mit einer Gesamtkonzentration von 75, 50 bzw. 25 mM wiederholt. Die erhaltenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind in Abb. 78 dargestellt.

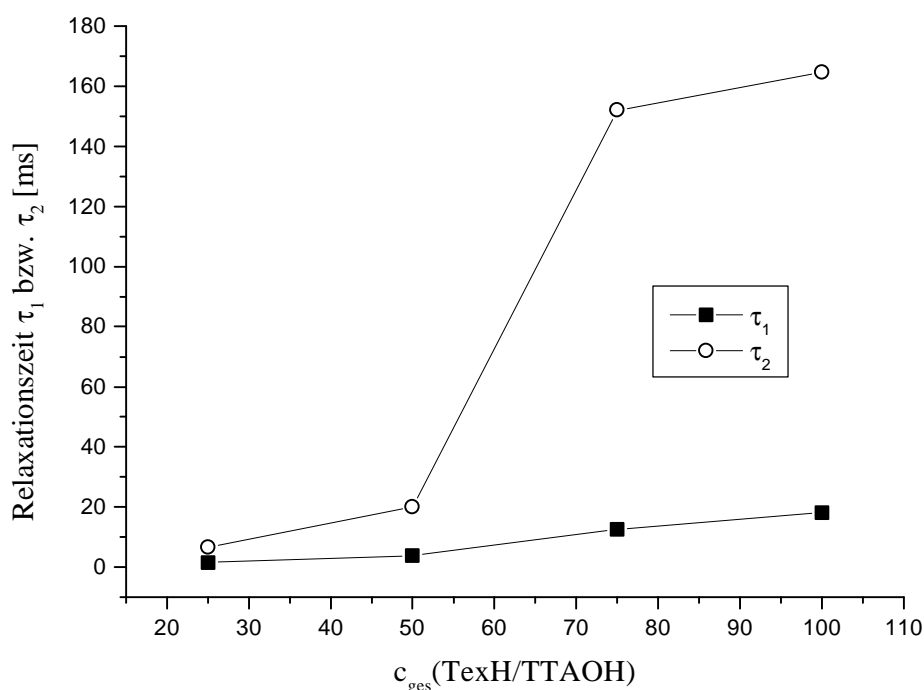


Abb. 78: Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 bei verschiedener Gesamtkonzentration der äquimolaren Mischungen aus den Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission

Diese Daten lassen sich nun direkt mit den erhaltenen Werten der Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit vergleichen. Die Relaxationszeiten stimmen in der Größenordnung überein, es treten nur kleine Abweichungen auf, welche sich auf die unterschiedlichen Meßmethoden und Apparaturen zurückführen lassen. Der eindeutige Trend, daß die Bildung über zwei Prozesse abläuft läßt sich auch mit den Messungen der Transmission belegen. Auch ist der Trend, daß mit steigender Konzentration die Bildung der Vesikel langsamer verläuft bei beiden Meßreihen eindeutig zu verzeichnen.

Bei den verdünnten Systemen zeigte sich ebenso ein identischer Kurvenverlauf, dabei nahm wiederum die Transmission im zeitlichen Verlauf der Meßkurven zu. Die Transmission am Anfang und ebenso am Ende der Messung nimmt mit steigender Konzentration ab (Abb. 79), bedingt durch die größere Anzahl an Aggregaten. Auch ist deutlich zu erkennen, daß mit steigender Konzentration die absolute Änderung der Trübung vom Startpunkt zum Ende der Messung größer wird.

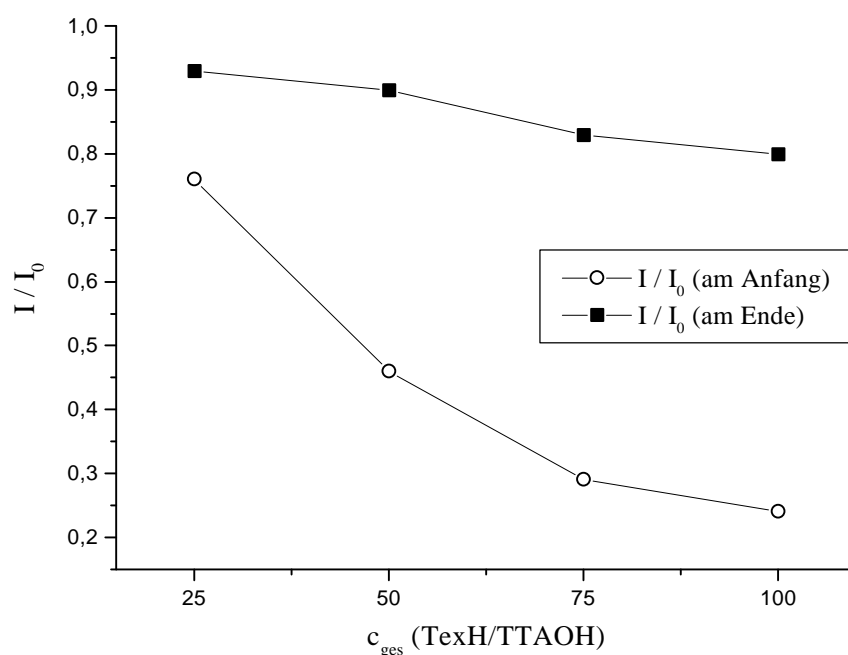


Abb. 79: Transmission am Anfang und am Ende der Stopped Flow Messungen in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration

Aus dem relativ kleinen Wert der Transmission schon zu Beginn der Messung kann man schließen, daß hier schon nicht mehr eine mizellare L_1 – Phase vorliegt. Diese würde eine weitaus geringere Trübung aufweisen. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß man beim Mischen der beiden Lösungen zuerst ein Zweiphasengebiet erhält, welches eine starke

Trübung aufweisen würde. Dies erscheint jedoch als recht unwahrscheinlich, da das Phasendiagramm dieser katanionischen Mischung (Abb. 28) im untersuchten Konzentrationsbereich kein Zweiphasengebiet aufweist. Durch den stark positiven Synergieeffekt zwischen kationischem und anionischem Tensid ist die Bildung von Mischmizellen in der L_1 – Phase favorisiert, und es kommt nicht zur makroskopischen Auftrennung der Phase.

Dagegen könnte es in diesem salzfreien System denkbar sein, daß beim Mischen zuerst aus den unterschiedlich geladenen Mizellen sich Mischmizellen aus katanionischen Ionenpaaren bilden. Dabei können sehr viele dieser Mizellen miteinander kombinieren, so daß zuerst lamellare Tröpfchen und lamellare Fragmente vorliegen. Dies kann auch beim Auflösen von Phospholipiden in Wasser beobachtet werden. Im Falle der Phospholipide ist es möglich diese lamellaren Tröpfchen durch mechanische Energie, wie Behandlung mit Ultraschall, in Vesikel zu überführen. So ist es nun denkbar, daß sich im System TTAOH / TexH zuerst auch lamellare Fragmente bilden, welche als Tröpfchen im flüssigkristallinen Zustand vorliegen. Aufgrund der Größe dieser Tröpfchen kann bei der Detektion der Transmission das eingestrahlte Licht stark gestreut werden und die Probe eine sehr geringe Transmission aufweisen. Diese großen lamellaren Tröpfchen lösen sich nun im Zuge der Relaxationszeit τ_1 zu den eigentlichen Vorstufen der Vesikelbildung auf. Diese Vorstufen, welche z. B. die Form von Scheibchen haben können, sind wesentlich kleiner und somit steigt die Transmission der Lösung an. Beim Übergang zu den Vesikeln, welcher mit der Relaxationszeit τ_2 verknüpft ist, nimmt nun die Transmission im weiteren Verlauf zu. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die scheibchenförmigen Aggregate aufgrund ihrer Anisometrie eine größere Streuung als die Vesikel aufweisen.

Bei den Messungen mit Hilfe der Detektion der Transmission bei längerer Meßzeit zeigte sich, daß der thermodynamisch stabile Endzustand des Systems im Rahmen der zwei ersten Relaxationszeiten noch nicht vollständig erreicht ist. Weitere Messungen zeigten, daß das Erreichen des Endzustandes stark abhängig von der Gesamtkonzentration ist. Bei steigender Konzentration an Tensid wird für die Einstellung eines Gleichgewichts eine längere Zeit beansprucht. Somit konnten aus den Meßkurven weitere Relaxationszeiten (τ_3 bzw. τ_4) für diesen Prozeß berechnet werden (siehe Tab. 6). Bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM Tensid dauert es schon mehrere Minute bis ein möglicher Endzustand erreicht ist.

Wie aus dem Phasenverhalten dieses Systems deutlich wurde, können diese weiteren Relaxationszeiten nicht auf die Bildung eines Vesikelpräzipitates aus kondensierten Vesikeln

basieren. Bei den gebildeten Vesikel ist die Zusammensetzung der Innenseite zur Außenseite der Tensiddoppelschicht leicht unterschiedlich, wodurch die Vesikel eine Ladung aufweisen. Da es sich hier um ein salzfreies System handelt, ist die Ladung der Vesikelmembran nicht abgeschirmt, und herrschen somit repulsive Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Vesikeln, wodurch die Kondensation der Vesikel verhindert wird.

c_{ges} (TTAOH/TeXH) [mM]	τ_3 [sec]	τ_4 [sec]
100	4,0	175
75	1,0	50
50	-	4,3

Tab. 6: Relaxationszeiten τ_3 und τ_4 bei verschiedener Gesamtkonzentration aus den Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission (lange Meßzeit)

Die Relaxationszeiten τ_3 bzw. τ_4 konnten **nicht** bei der Leitfähigkeitsdetektion festgestellt werden. Als zugrunde liegender Prozeß kann daher, sowohl die Bildung von neuen Vesikel, als auch der Aufbau von multilamellaren Vesikeln ausgeschlossen werden. Vielmehr wird es nun zur Reorganisation der Vesikel kommen. Die Polydispersität des Systems wird abnehmen und es wird sich eine einheitliche Größenverteilung der Vesikel im System einstellen. Die Zahl der ursprünglich gebildeten Vesikel wird nicht verändert und auch das Einschlußvolumen der Vesikel im gesamten System muß konstant bleiben, was anhand der konstanten Leitfähigkeit bewiesen werden konnte.

Es bleibt nun noch zu klären, warum dieses System im zeitlichen Verlauf zuerst eine relativ hohe Trübung aufweist, und erst im Laufe der Zeit es zu einer Zunahme der Transmission kommt. Bei den Messungen an den Systemen aus Alkyltrimethylammoniumsalzen und Alkylcarbonsäuresalzen wurde bei verschiedenen langen Alkylketten immer der entgegengesetzter Effekt beobachtet. Dort geht man von einer isotropen mizellaren Lösung zu einer trüben Vesikelphase über. Dieser Übergang, von Mizellen zu Vesikeln, muß auch in dem hier beschriebenen System stattfinden. Jedoch zeigt dieses salzfreie System, daß im Zuge der Bildung der Vesikel die Zwischenstufen eine weitaus größere Trübung aufweisen, als der Ausgangs- bzw. der Endzustand des Systems. Daher ist es nun nötig diese Zwischenstufen zu charakterisieren, um einen genaueren Einblick in die Phasenbildung und dessen Mechanismus zu erhalten.

5.3.3 Mikroskopische Aufnahmen

Um nun genauere Aussagen über den möglichen Verlauf der Vesikelbildung treffen zu können, kann man nun versuchen ein möglichst detailliertes Phasendiagramm des katanionischen Systems aufzustellen. Die bei der Vesikelbildung entstehenden Zwischenstufen können auch im Phasendiagramm bei einer gewissen Konzentration und Mischungsverhältnis vorliegen. Dies erfordert jedoch, daß eine Vielzahl von Proben präpariert werden muß, welche dann zu charakterisieren sind. Da diese Methode sehr zeitaufwendig ist, wurde nun nach einer Möglichkeit gesucht, den Phasenverlauf beim Mischen einer kationischen mit einer anionischen Tensidlösung, wie es beim Stopped Flow Experiment der Fall ist, zu simulieren.

Zur Charakterisierung und Erstellung von Phasendiagrammen erweisen sich mikroskopische Methoden als ein besonders geeignetes Werkzeug. Daher wäre es nun äußerst effizient das Stopped Flow Experiment direkt mit einer mikroskopischen Methode zu kombinieren, um nun den Verlauf der Phasenbildung beim Mischvorgang verfolgen zu können. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß man bei der Mikroskopie die zeitliche Auflösung des Stopped Flow Experiments nicht erreichen kann.

Daher wurde nun versucht das Mischen im Stopped Flow Experiment zu simulieren. Dabei wurden, vergleichbar mit einem Kontaktpräparat, ein Tropfen kationischer Tensidlösung mit einem Tropfen anionischer Tensidlösung in einer Küvette zusammengebracht, so daß die Lösungen sich an der Grenzfläche kontaktieren. Nun kommt es zur Mischung der beiden Lösungen an der Grenzfläche, aufgrund von Diffusion der einen Lösung in die andere. Die komplette Volumenphase durchmischt sich erst nach sehr langer Zeit, da durch dieses Verfahren keine äußeren Scherkräfte auf die Probe wirken.

Mit Hilfe der Differentiellen Interferenzkontrastmikroskopie (DIC) und der Polarisationsmikroskopie können nun die einzelnen Phasen charakterisiert werden. Bei der Differentiellen Interferenzkontrastmikroskopie erhält man durch einen unterschiedlichen Brechungsindex in der Probe zwischen Lösungsmittel und den Aggregaten ein Interferenzkontrastbild als plastisches Relief. Dieses dreidimensionale Bild entsteht dadurch, daß die Unterschiede im Brechungsindex der Probe in Höhenunterschiede in der Abbildung transformiert werden können. Optisch anisotrope kolloidale Lösungen zeigen darüber hinaus zwischen gekreuzten Polarisatoren unterschiedliche Texturen, welche für die ausgebildeten Strukturen charakteristisch sind.

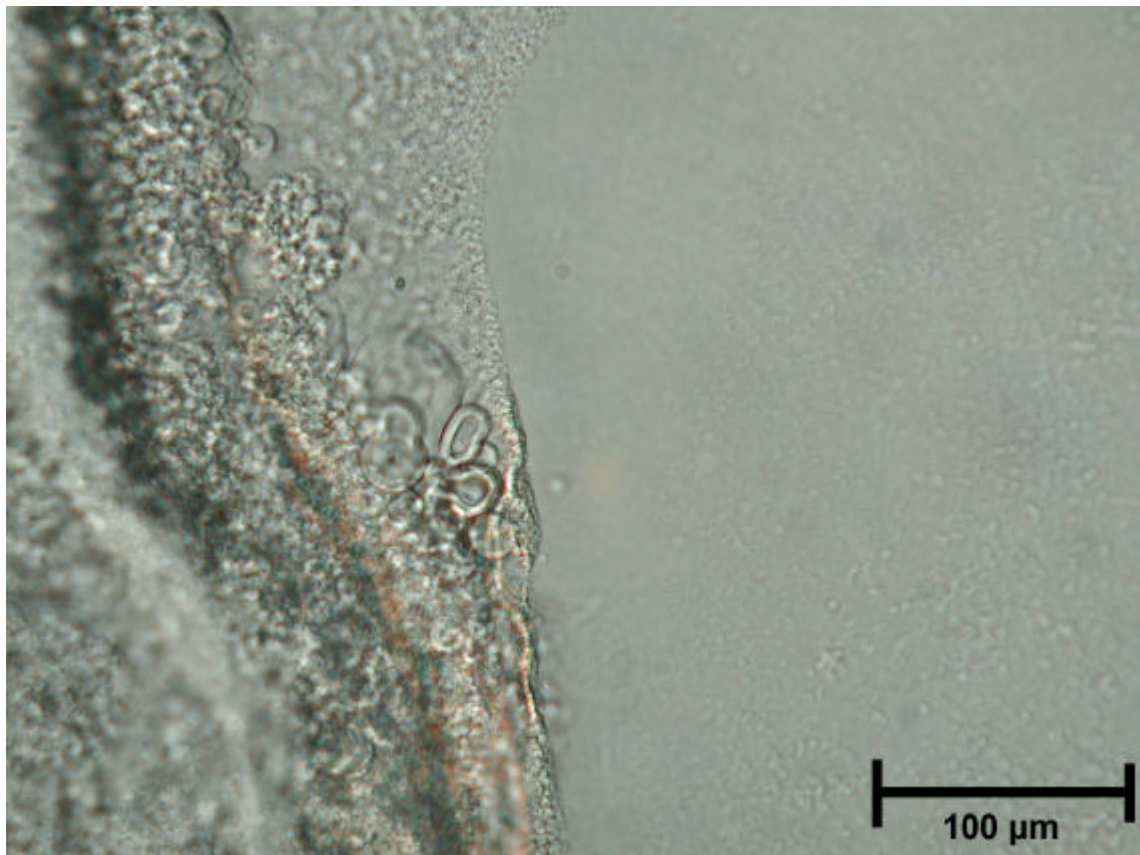
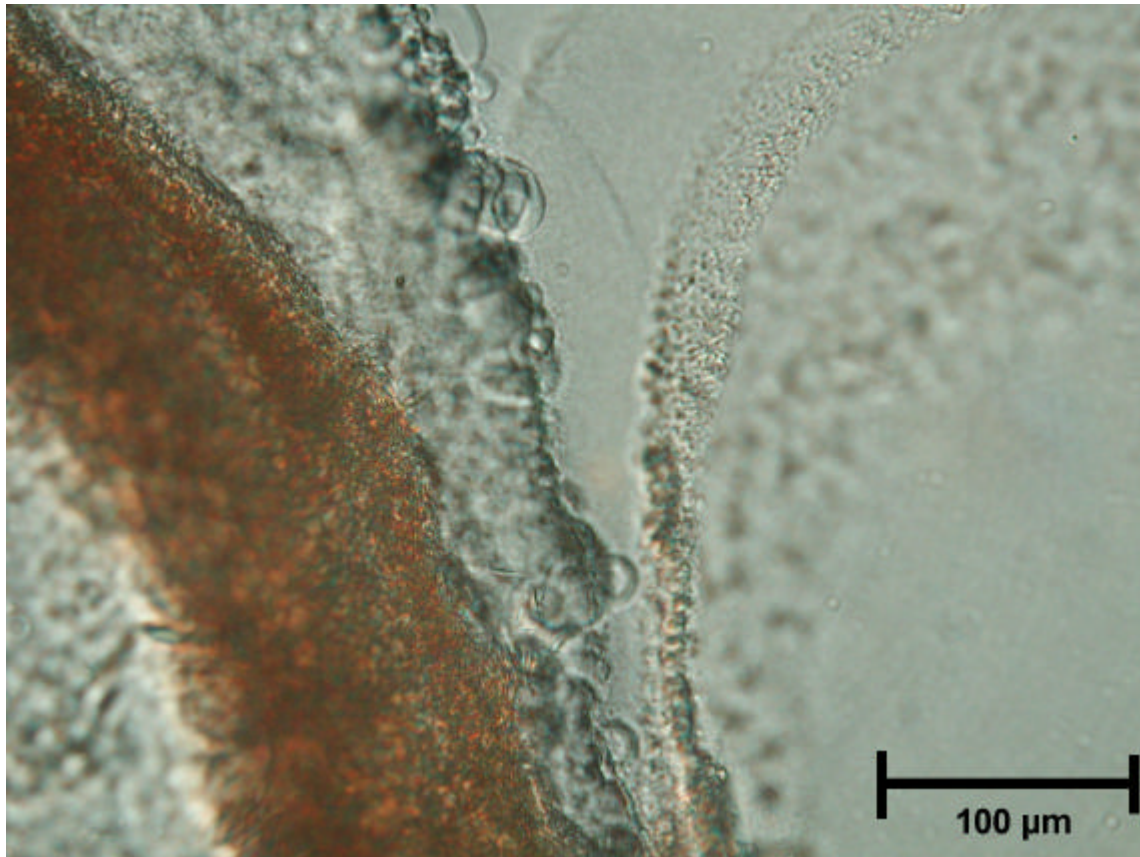


Abb. 80 a + b: DIC – mikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche von TTAOH zu TexH eines Kontaktpräparates

Abb. 80 a + b zeigt die DIC – mikroskopische Aufnahme eines Kontaktpräparates zwischen einer TTAOH- und einer TexH - Lösung. Bei der Aufnahme 80 a erkennt man als dunklen Streifen die Grenzfläche zwischen der TexH – und der TTAOH – Lösung. Am rechten Rand dieser Aufnahme befindet man sich noch in der isotropen, mizellaren Phase der TTAOH Lösung. Die Grenzfläche selbst liegt im flüssigkristallinen Zustand vor, erkennbar an der Strukturierung der Aufnahme. Von der Grenzfläche hin zur isotropen Phase werden nun weitere flüssigkristalline Phasen gebildet. Man erkennt deutlich Myelin – Figuren, welche in die isotrope Phase hinein wachsen. Diese Figuren sind typisch für die Ausbildung von lamellaren Strukturen oder lamellarer Fragmente. Auch erkennt man vereinzelt die Bildung großer Vesikel (Abb. 80 b). Dabei fällt auf, daß diese Vesikel nur aus einer Schale bestehen, Hinweise auf multilamellare Vesikel wurden nicht gefunden. Der Transport des einen Tensides in die andere Phase erfolgt nur langsam und ist durch die flüssigkristalline Grenzfläche gehindert. Daher ändert sich die Probe, wie oben dargestellt, im zeitlichen Verlauf nur wenig. Anhand dieser Aufnahmen lassen sich im wesentlichen 3 Phasengebiete charakterisieren: Als erstes die Grenzfläche, welche im flüssigkristallinen Zustand vorliegt und eine hohe Ordnung aufweist. Daran anschließend die flüssigkristalline Phase bestehend aus lamellaren Tröpfchen und Vesikeln und letztlich die mizellare, isotrope Phase. Zwischen den jeweiligen Phasen sind noch Übergangsgebiete zu vermuten, eine genauere Interpretation ist anhand dieser Aufnahmen jedoch nicht möglich.

Diese Ergebnisse können nun zur weiteren Interpretation der Stopped Flow Ergebnisse herangezogen werden. Beim Mischen von TTAOH mit TexH im Stopped Flow Experiment wird zuerst sehr schnell die Kombination von H^+ mit OH^- zu Wasser ablaufen. Die nun unterschiedlich geladenen Mizellen kombinieren nun sehr schnell miteinander und bilden spontan Ionenpaarassoziate. Dies ist der Prozeß, welcher auch an der Grenzfläche des Kontaktpräparates in Abb. 80 zu beobachten ist. Diese Mischmizellen haben, aufgrund des Packungsparameters des Tensids, sicher eine scheibchenförmige Struktur oder liegen als große lamellare Fragmente vor. Durch fehlenden Scherkräfte bei dem Kontaktpräparat sind diese Fragmente zu einer relativ starren Grenzfläche mit flüssigkristallinem Charakter angeordnet.

Im Stopped Flow Experiment zeigte sich anfangs eine starke Trübung. Dies kann man nun darauf zurückführen, daß hier wie bei dem Kontaktpräparat anfangs Ionenpaarassoziate gebildet werden. Durch die anfangs hohen Scherkräfte in der Stopped Flow Meßzelle, sind die Aggregate über das gesamte Volumen homogen verteilt, und es kommt nicht zur Ausbildung einer starren Grenzfläche. Daher weist die Probe makroskopisch eine starke Trübung auf.

Diese Aggregate, welche die Vorstufen zu den Vesikeln darstellen, sind jedoch nicht thermodynamisch stabil, sondern wandeln sich in Vesikel um. Die Umwandlung erfolgt bei den Kontaktpräparaten nur sehr langsam, da der diffusionskontrollierte Transport von Tensid, der einen mizellaren Phase in die andere, durch den flüssigkristallinen Charakter der Grenzfläche stark behindert wird. Beim Stopped Flow Experiment hingegen erfolgt die Umwandlung wesentlich schneller (vgl. Relaxationszeiten) und mit einem Anstieg der Transmission verbunden.

Im direkten Vergleich zu diesem salzfreien System, zeigten die Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission an Systemen mit Elektrolyt als Gegenion eine Abnahme der Transmission im Zuge der Vesikelbildung. Folglich muß hier ein anderer Mechanismus zur Bildung von Vesikel vorliegen.

Daher wurde nun auch ein Kontaktpräparat vom salzhaltigen System aus TTAB und TexaponNa mit Hilfe der Mikroskopie untersucht (siehe Abb. 81).

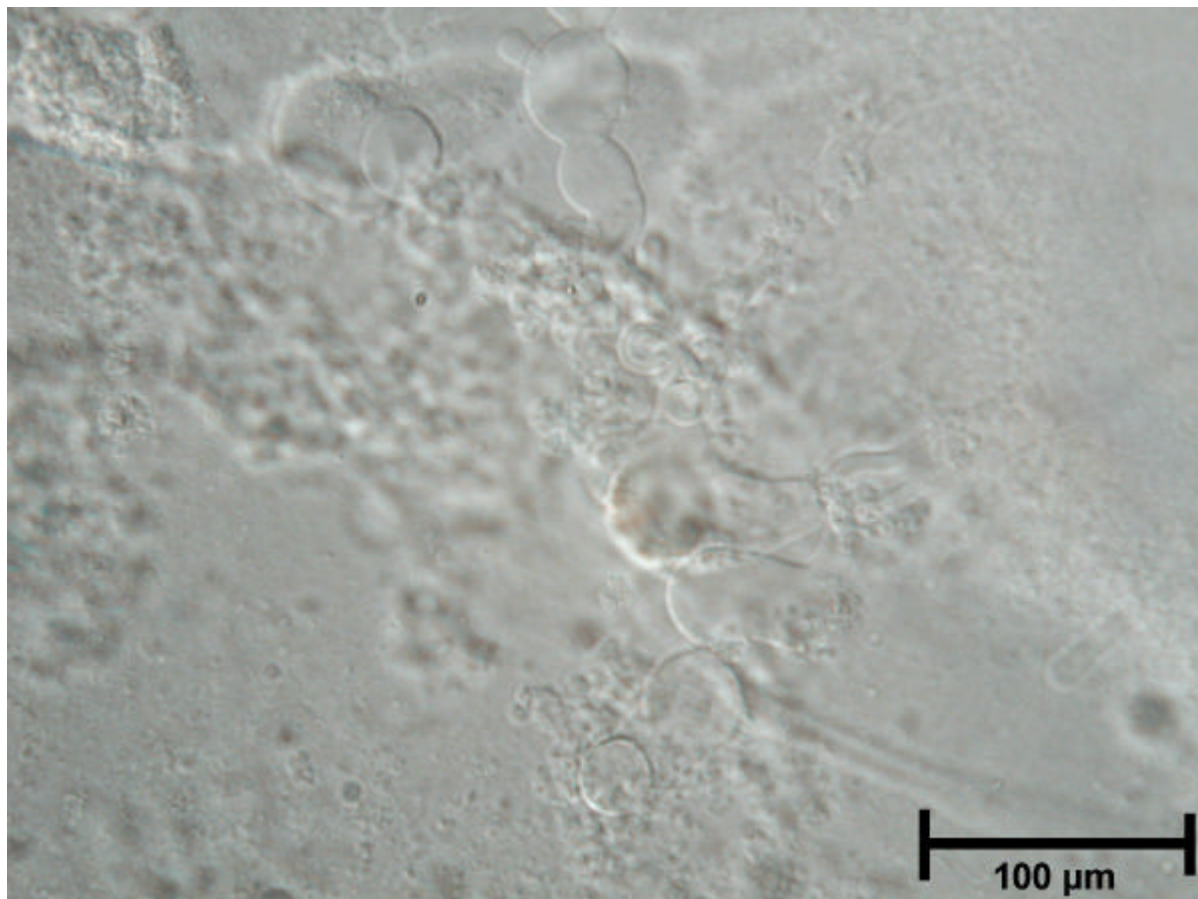


Abb. 81: DIC – mikroskopische Aufnahmen eines Kontaktpräparates von TTAB mit TexNa

Bei dem Zusammenbringen eines Tropfens einer mizellaren Lösung kationischen Tensids mit einem Tropfen mizellarer Lösung des anionischen Tensid fiel schon mit dem bloßen Auge

auf, daß sich keine „scharfe“ Grenzfläche zwischen den beiden Lösungen bildet. Vielmehr verlaufen beide Lösungen „explosionsartig“ ineinander. Der Grund für diese rapide Durchmischung der beiden L_1 - Phasen muß darin begründet sein, daß die Lösungen von kationischen und anionischen Tensiden aufgrund der sehr großen attraktiven Wechselwirkung beim Kontaktieren keine Grenzfläche aufbauen.

Die erste Aufnahme (Abb. 81) nach rund einer halben Minute zeigt, daß spontan Myelin-Figuren entstehen, welche auf lamellare Strukturen hindeuten. Aus ist die spontane Bildung von sehr großen, unilamellaren Vesikeln (bis zu 50 μm Durchmesser) zu beobachten. Die Bildung dieser vergleichsweise sehr großen Vesikel, liegt daran, daß hier keine weiteren Scherkräfte auf die Probe einwirken.

Nach wenigen Minuten erkennt man in Abb. 82, daß die gebildeten Strukturen zu Clustern assoziieren, zwischen denen noch isotrope Phase vorliegt. Diese Clusterbildung stellt nichts anderes dar als die Präzipitatbildung aus kondensierten Vesikeln, welche man makroskopisch bei katanionischen Systemen beobachten kann und auch an anderen Systemen gefunden wurde^[34].

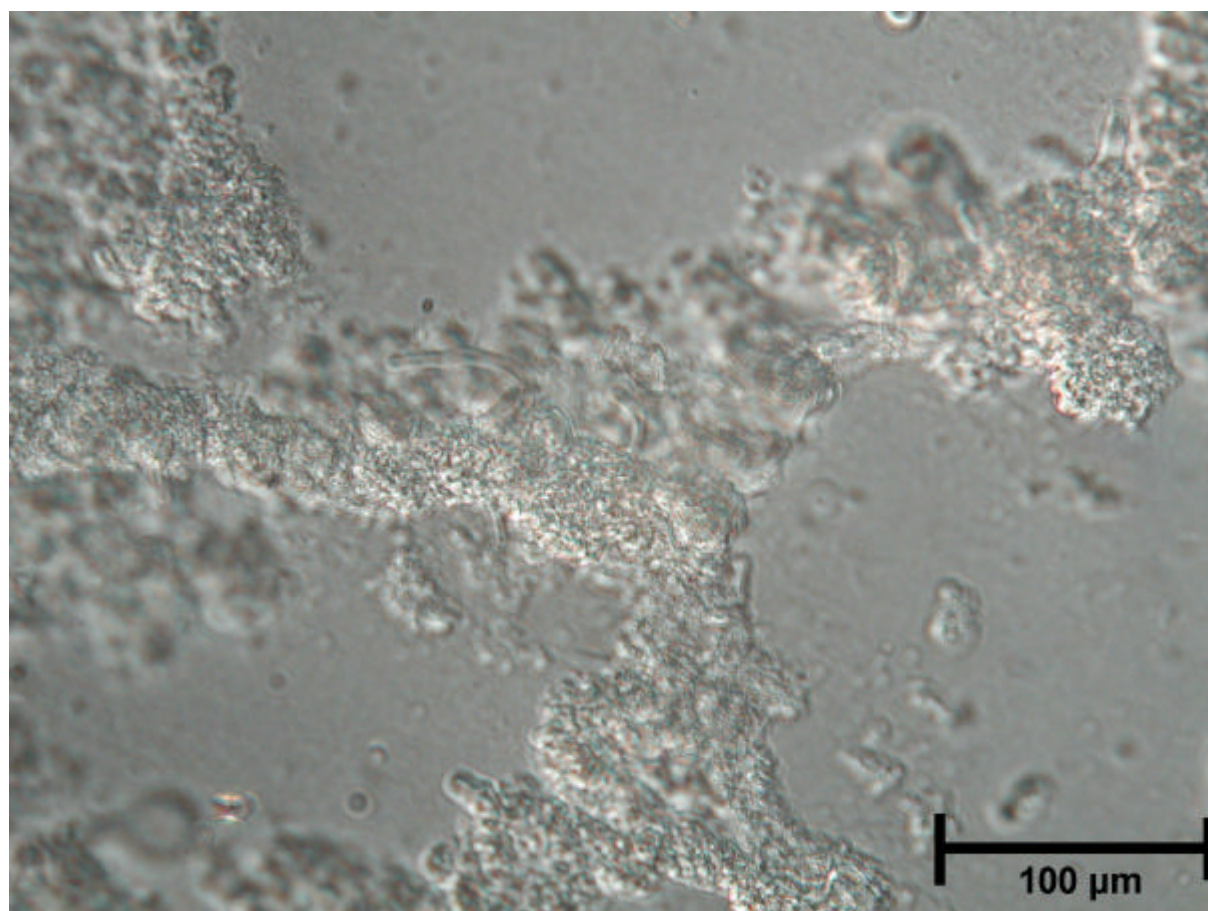


Abb. 82: DIC – mikroskopische Aufnahmen eines Kontaktpräparates von TTAB mit TexNa

Diese Ergebnisse lassen sich nun in Einklang mit den Stopped Flow Messungen an salzhaltigen katanionischen Systemen bringen. Bei diesen Systemen kommt es nicht, wie im salzfreien Zustand, zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Grenzfläche, welche aus den Intermediaten zur Vesikelbildung aufgebaut ist. Bei den salzhaltigen Systemen liegt als Vorstufe noch eine mizellare Phase vor. Der Übergang zur Vesikelphase muß daher direkt aus dieser mizellaren Phase erfolgen. Die gebildeten Mischmizellen können dabei ebenso die Form von Scheibchen- oder Stäbchenmizellen haben, deren Ladung aber durch die in der Lösung enthaltenen Gegenionen abgeschirmt wird. Diese ungeladenen Mischmizellen können nun durch Fusion anwachsen, bis sie eine kritische Größe erreicht haben, ab welcher sie sich zu Vesikel umwandeln. Im Falle der salzhaltigen Systeme beobachtet man daher bei der Vesikelbildung eine Zunahme der Trübung.

Um nun zu überprüfen, ob dieser Unterschied zwischen salzhaltigem und salzfreiem System nur dem hier untersuchten System gültig ist, wurde ein weiteres Tensidsystem betrachtet.

Mikroskopische Aufnahmen des Systems CTAOH / TexH bzw. CTAB / TexNa

Die Variation der Kettenlänge des kationischen Tensides liefert uns nun wiederum ein katanionisches System in welchem Vesikel gebildet werden. Auch an diesem System soll nun gezeigt werden, daß der Salzgehalt der Lösung einen entscheidenden Einfluß auf den Mechanismus und die Intermediate der Vesikelbildung hat.

In Abb. 83 ist die DIC-mikroskopische Aufnahme eines Kontaktpräparates einer CTAOH-Lösung mit einer TexH-Lösung dargestellt. Hier erkennt man wiederum deutlich die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen den beiden mizellaren Phasen, rechts der Grenzfläche befindet sich die CTAOH reiche Lösung, links die TexH reiche Lösung. Von der Grenzfläche weg, erstrecken sich Myelin – Figuren zu beiden Seiten in die mizellaren Phasen hinein. Das Wachstum ist auch hier sehr langsam, da der Transport von Tensid durch die starre Grenzfläche behindert wird. Die polarisationsmikroskopische Aufnahme in Abb. 84 zeigt deutlich, daß die Grenzfläche einen flüssigkristallinen Charakter hat. Die Textur der Doppelbrechung läßt sich jedoch nicht eindeutig zuordnen. Deutlich erkennbar sind aber „oily streaks“, welche in die CTAOH reiche Phase hinein wachsen. Diese sind ein eindeutiges Indiz für das Vorhandensein von lamellaren Strukturen, bzw. hier lamellarer Tröpfchen.

An diesem System konnte somit wieder gezeigt werden, daß bei einem salzfreien System sich eine starre Grenzfläche aus den Vorstufen der Vesikel gebildet wird. Diese Vorstufen wandeln sich nur langsam in Vesikel oder lamellare Strukturen um, da bei diesem Präparat Scherkräfte völlig vermieden werden.

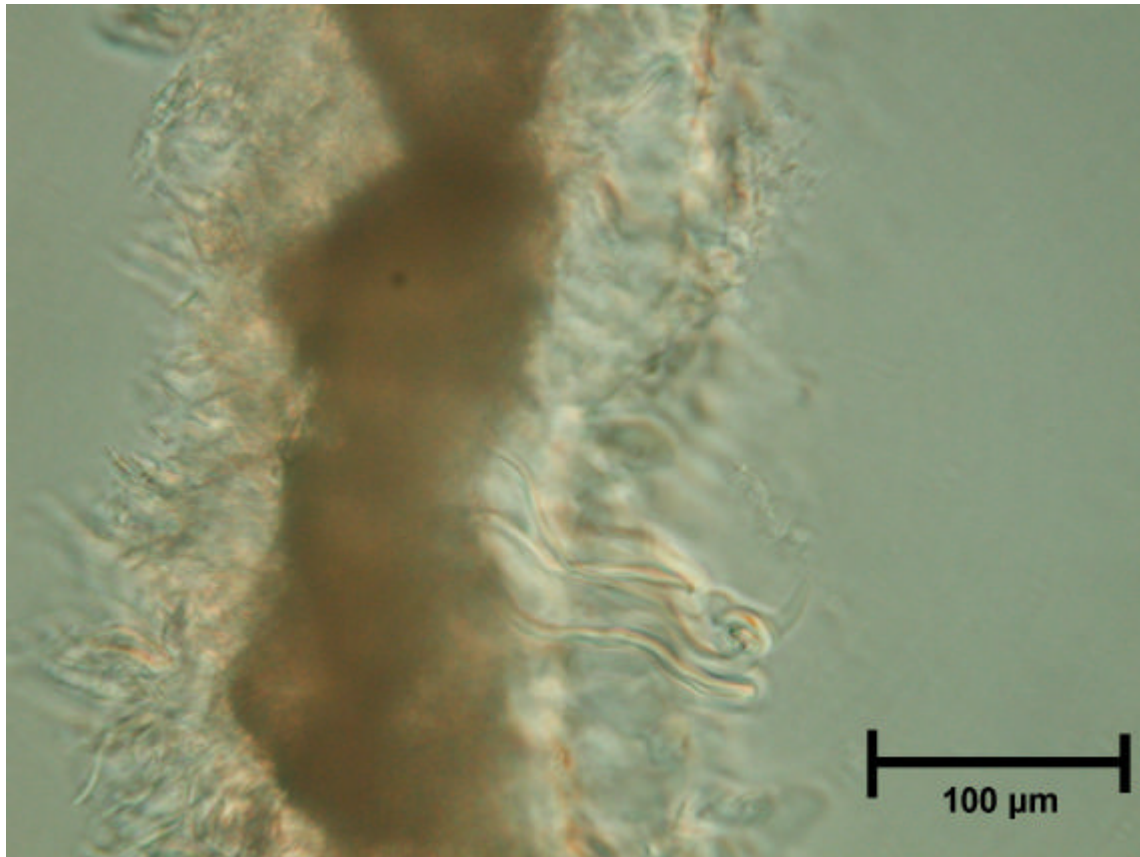


Abb. 83: DIC-mikroskopische Aufnahme des Kontaktpräparates von CTAOH / TexH

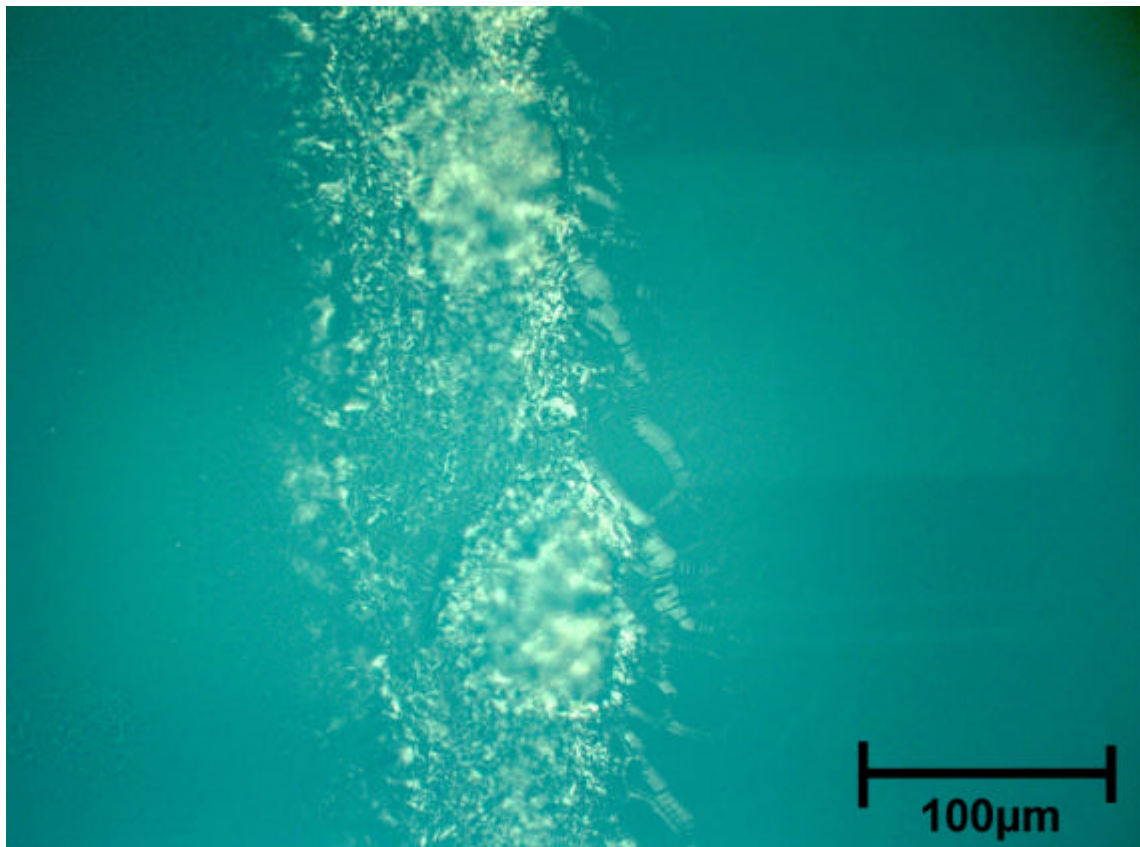


Abb. 84: Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Kontaktpräparates von CTAOH / TexH

Der Einfluß der Ladung läßt sich nun wieder zeigen, wenn man zum System CTAB / TexNa übergeht. In Abb. 85 ist die DIC - mikroskopische Aufnahme des Kontaktpräparates von CTAB mit TexNa unmittelbar nach dem zusammenbringen der beiden Lösungen dargestellt. Hier erkennt man wiederum, daß sich keine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Lösungen ausbildet. Beim Kontaktieren der Lösungen kommt es zur spontanen Durchmischung der beiden Lösungen. Dies erfolgt hier wieder ohne äußere Schereinwirkung.

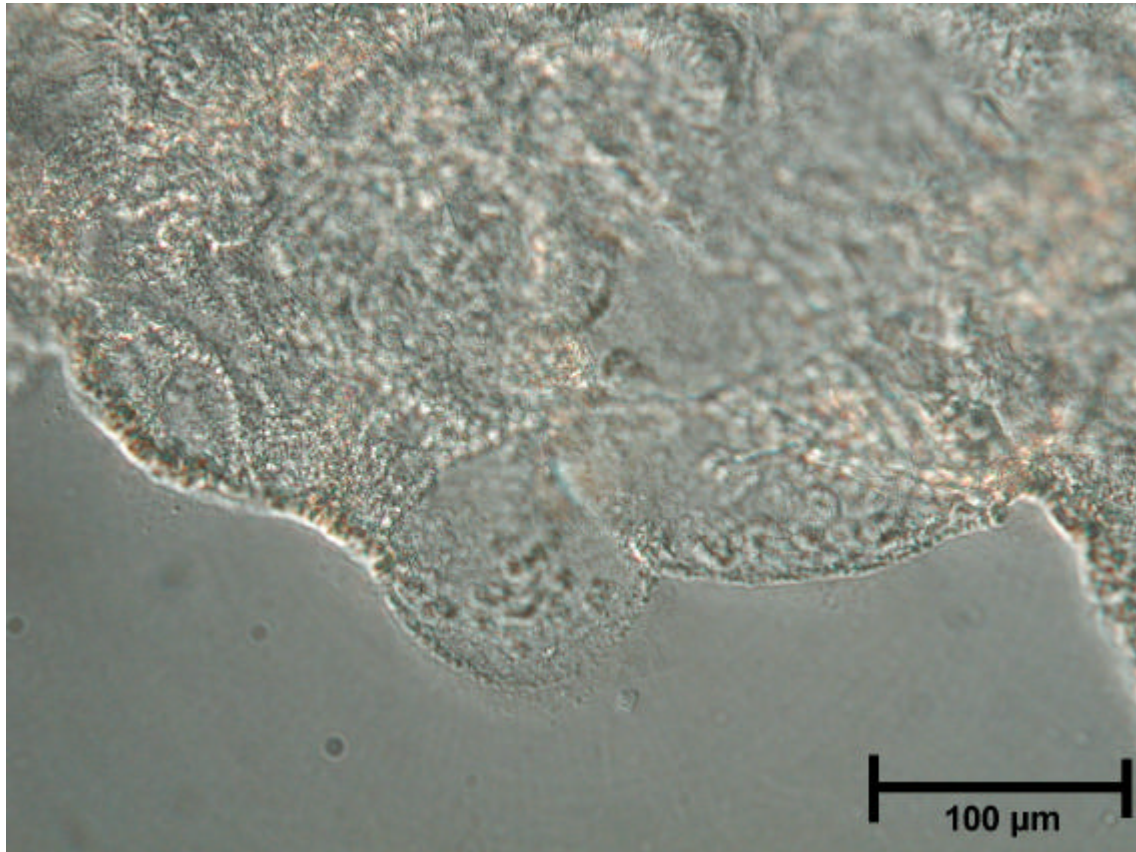


Abb. 85: DIC-mikroskopische Aufnahme des Kontaktpräparates von CTAB / TexNa unmittelbar nach dem Kontaktieren

Es bilden sich spontan lamellare Tröpfchen und Vesikel, welche aber aufgrund der Abschirmung ihrer Ladung, zu einer kondensierten Vesikelpase kollabieren. Dieser Vorgang läßt sich auch makroskopisch verfolgen, wenn man die beiden Tensidlösungen in einen Reagenzglas mischt. Die Auftrennung der Volumenphase in zwei Phasen erfolgt dabei sehr schnell und man kann schon nach wenigen Minuten zwei Phasen erkennen.

Betrachtet man dieses Vesikelpräzipitat nach wenigen Minuten (Abb. 86), so erkennt man eine deutliche Strukturierung. Diese stark strukturierte Textur liefert einen eindeutigen Hinweis, daß hier eine flüssigkristalline Struktur mit einer hohen Kristallinität vorliegt. Da die Probe bei Raumtemperatur untersucht wurde, befinden sich die Tensiddoppelschichten der kondensierten Vesikel im kristallinen Zustand. Anhand der DSC Ergebnisse (siehe Abb. 30) konnte schon bewiesen werden, daß der β - α -Übergang für dieses System bei 19 °C liegt.

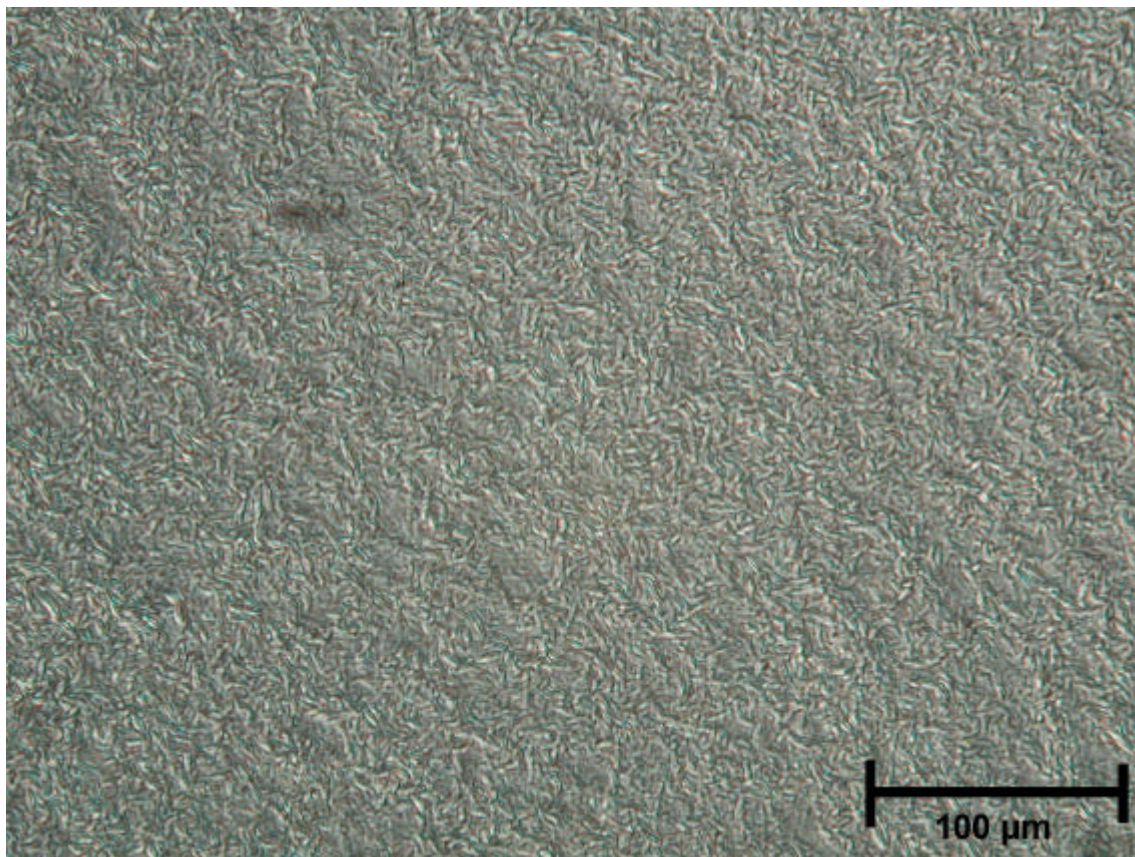


Abb. 86: DIC - mikroskopische Aufnahme des Kontaktpräparates von CTAB / TexNa nach wenigen Minuten

Diesen Ergebnisse bestätigen nun wiederum, daß durch die Abschirmung der Ladung durch Elektrolyt, die Bildungskinetik der Vesikel stark beeinflusst werden kann. Auch an diesem System konnte gezeigt werden, daß das Wachstum der Vesikel direkt aus der mizellaren Phase erfolgt. Die Mischmizellen als Vorstufen können sich hier wiederum spontan in Vesikel umwandeln. Es erfolgt keine Aggregation dieser Intermediate zu einer flüssigkristallinen Zwischenstufe, wie es in den salzfreien Systemen an der Grenzfläche beobachtet wurde.

5.3.4 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) in Verbindung mit Stopped Flow Experimenten am System TTAOH / TexH

Als klassische Methode zur Untersuchung der Kinetik am Tensidsystem TTAOH / TexH wurde das Stopped Flow Experiment in Verbindung mit Leitfähigkeits- oder Trübungsdetektion schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben. An diesem System wurden nun auch Stopped Flow Experimente in Kombination mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) durchgeführt. Diese Meßmethode wurde bereits in Kapitel 5.1.4 vorgestellt. Bei diesen Messungen wurde nun versucht die maximal mögliche Zeitauflösung zu erreichen. Diese ist zum einen bestimmt durch die Totzeit der Stopped Flow Mischzelle (hier rund 5 ms) und zum anderen durch die Meßzeit, um eine gute Statistik der Streuintensität zu erhalten. Diese konnte bei den Messungen am Synchrotron des ESRF auf eine minimale Zeit von 20 ms verkürzt werden. Um eine zeitliche Auflösung von 20-40 ms zu erhalten bzw. die zeitliche Lücke, bedingt durch die Datenspeicherung, zu füllen, wurde die Mischsequenz in zeitlichen Abständen von 40, 80, 120 und 160 ms wiederholt. Die Reproduzierbarkeit der Experimente wurde dadurch gewährleistet, daß alle Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden.

Mit Hilfe dieser Methode wurde nun die Bildung von Vesikeln im katanionischen System von TTAOH und TexH bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM und äquimolarem Mischungsverhältnis untersucht. Der Schnitt durch das Phasendiagramm bei einer Gesamtkonzentration von 100 mM bei 25 °C wurde bereits in Kap. 4.4.1 vorgestellt, aus diesem wird ersichtlich, daß Vesikel in einem weiten Bereich des Mischungsverhältnisse von anionischen zu kationischem Tensid gebildet werden. Dynamische Lichtstreuexperimente zeigten, daß bei äquimolaren Mischungen Vesikel mit einem hydrodynamischen Radius von 125 – 130 nm als Aggregate vorliegen. Diese Größe steht in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein von unilamellaren Vesikeln. Aus den SAXS konnte eine Dicke der Vesikelmembran von 4,1 nm bestimmt werden, was einen effektiven Volumenbruch an Vesikeln von 0,33 – 0,37 bei dieser Konzentration zur Folge hat. Daher liegen in diesem System die Vesikel reaktiv dicht gepackt vor, aber immer noch weit entfernt von einem Zustand, bei welchem die Vesikel ein Gel mit einer Fließgrenze bilden würden.

Abb. 87 zeigt die zeitliche Entwicklung der Streukurven für die äquimolare Mischung von TTAOH und TexH im Vergleich zu den Streukurven der reinen Tensidlösungen, welche als Startlösungen dienen. Im Falle von 100 mM TexH findet man ein Maximum in der Streuintensität bei $q \approx 1,44 \text{ nm}^{-1}$, hingegen findet man ein vergleichbares Maximum für die

100 mM TTAOH Lösung bei $q \approx 0,83 \text{ nm}^{-1}$. Der physikalische Ursprung dieser beiden Peaks ist in den beiden Fällen unterschiedlich. Im Falle der TTAOH Lösung stellt dieses Maximum den Korrelationspeak der geladenen Mizellen dar. Aus dem q - Wert kann man einen mittleren Radius von $16,9 \text{ \AA}$ für kugelförmige Mizellen berechnen. Im Gegensatz dazu ist für die TexH Lösung die Elektronendichte-Verteilung durch die Sulfatkopfgruppe dominiert^[145]. Daher ist der Peak auf das Maximum des Formfaktors des schalenförmigen Streuobjekts zurückzuführen. Die Anpassung der Streukurve mit einer Fitfunktion für ein schalenförmiges Streuzentrum liefert einen Radius von $30,4 \text{ \AA}$, welcher der Länge eines gestreckten Tensidmoleküls entspricht. Offensichtlich sind die Mizellen im Falle des TexH bedeutend größer im Vergleich zu den Mizellen der TTAOH Lösung. Dies war schon aus der Tatsache heraus zu erwarten, daß die hydrophilen EO-Gruppen des TexH fast die gleiche Länge wie die Alkylkette besitzen und somit die mizellaren Aggregate im Falle des TexH wesentlich größer sind.

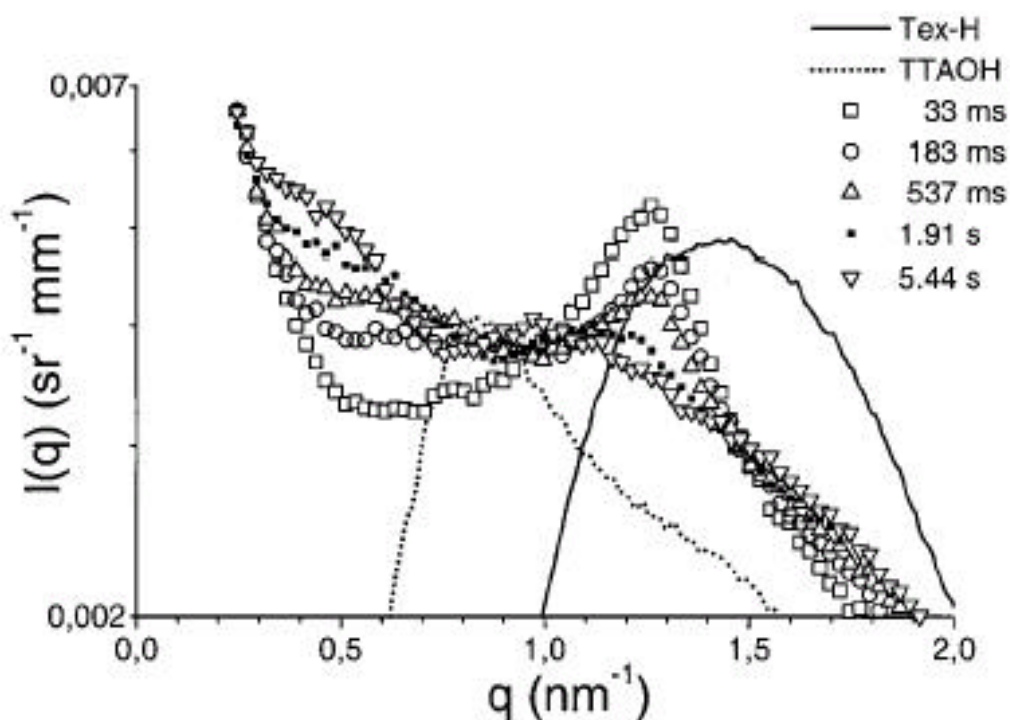


Abb. 87: Zeitabhängige SAXS – Streukurven des Systems 50 mM TTAOH / TexH nach dem Mischen im Stopped Flow Experiment bei 25°C . (gestrichelte bzw. durchgezogene Linien: Streukurven für die reinen Tensidlösungen von 100 mM TTAOH bzw. 100 mM TexH)

Betrachten wir nun die zeitliche Entwicklung der Streukurven, so fällt auf, daß sofort nach dem Mischvorgang ein Maximum der Streukurven bei $q \approx 1,25 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten ist. Dieses Maximum verschwindet innerhalb eines Zeitraumes von 400 bis 1000 ms. Diesen breiten

Peak kann man auf die Mizellen zurückführen, welche direkt nach dem Mischvorgang vorliegen. Die Lage dieses Maximums befindet sich zwischen den beiden Peaks der reinen Tensidlösungen, dabei etwas näher zu dem q -Wert des Peaks der reinen 100 mM TexH Lösung hin verschoben. Offensichtlich haben diese Mischmizellen eine durchschnittliche Größe, welche zwischen den Größen der reinen Mizellen der jeweiligen Komponenten liegt. Neben diesem Maximum in der Intensität der Streukurve bei $q \approx 1,1 - 1,2 \text{ nm}^{-1}$ existiert noch ein Minimum bei $q \approx 0,6 - 0,7 \text{ nm}^{-1}$. Dieses Minimum kann man der elektrostatischen Abstoßung der Mizellen zuordnen. In diesem q – Bereich nimmt die Intensität rapide mit der Zeit zu. Die ursprünglich vorhandenen Mizellen werden innerhalb der ersten Sekunde nach dem Mischen aufgelöst, wie man an dem Verschwinden des zugehörigen Peaks erkennen kann. Die Mizellen wandeln sich zu Aggregaten um, welche aus einer Tensiddoppelschicht aufgebaut sind. Anhand dieser SAXS-Messungen kann man nun direkt die Auflösung Mischmizellen verfolgen.

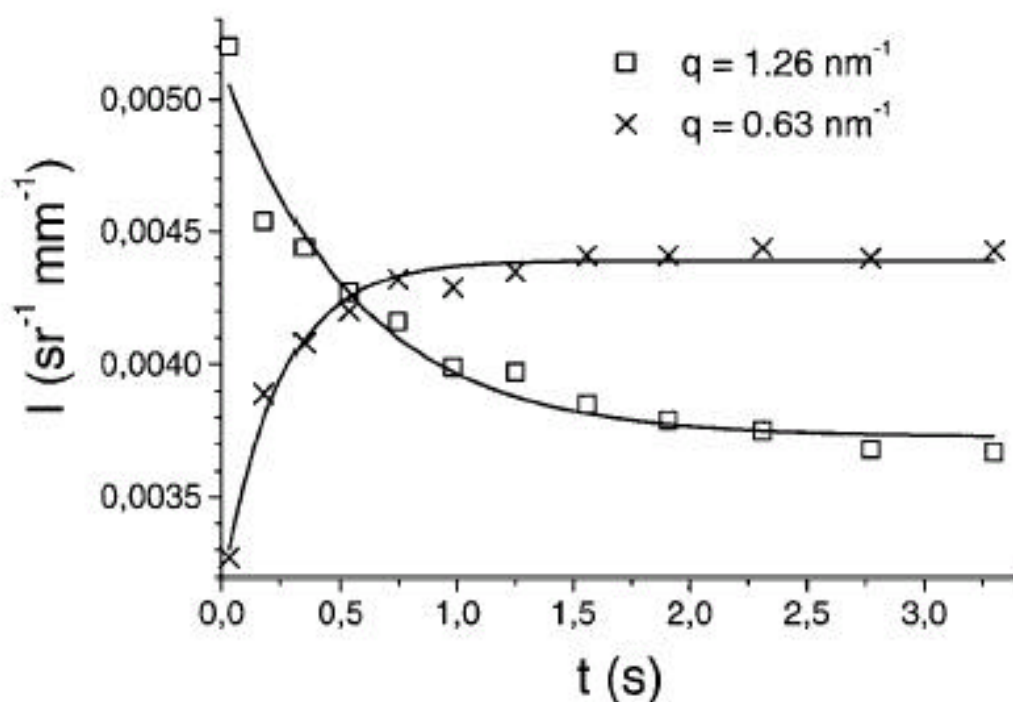


Abb. 88: Peak Intensität ($q = 1,26 \text{ nm}^{-1}$) und Intensität am Minimum ($q = 0,63 \text{ nm}^{-1}$) für 50 mM TTAOH / TexH bei 25 °C als Funktion der Zeit nach dem Mischen. Durchgezogene Linien für die monoexponentielle Fitfunktionen.

In Abb. 88 ist die zeitliche Entwicklung der Streuintensitäten des ursprünglich vorhandenen Peaks ($q = 1,26 \text{ nm}^{-1}$) und die Streuintensität des Minimums bei $q = 0,63 \text{ nm}^{-1}$ dargestellt. Beide Kurven können sehr gut mit einer monoexponentiellen Funktion angepaßt werden. Anhand dieser Kurven wird deutlich, daß die Intensitätszunahme bei $q = 0,63 \text{ nm}^{-1}$ schneller

($\tau_1 = 240$ ms) als die Intensitätsabnahme bei $q = 1,26 \text{ nm}^{-1}$ ($\tau_1 = 580$ ms) verläuft. Aus diesem Ergebnis kann man folgern, daß hier zwei Prozesse ablaufen, welche jedoch nicht unbedingt unabhängig voneinander sein müssen. Die Repulsion zwischen den einzelnen Mizellen wird schneller verringert, als daß es zur Auflösung der Mizellen kommt. Für das hier betrachtete katanionische System würde dies der Fall sein, wenn die ursprünglich vorhandenen Mizellen noch eine gewisse Ladung aufweisen. Dies kann hier durchaus möglich sein, da diese Mischmizellen durch Fusion von entgegengesetzt geladenen Mizellen mit unterschiedlicher Größe gebildet werden. Allerdings liegen hier kationisches und anionisches Tensid im äquimolarem Verhältnis vor. Somit besteht die Tendenz zur Bildung von ungeladenen Mizellen durch Umverteilung des ionischen Tensids, wodurch die repulsiven Wechselwirkungen verringert werden.

Es wurde nun also an diesem System gefunden, daß die Gleichgewichtseinstellung der Ladung der Mizellen schneller abläuft, als die Auflösung der Mizellen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den grundlegenden Theorien von Aniansson und Wall für die Kinetik mizellarer Systeme^[69,146]. Um die Einstellung eines Ladungsgleichgewichtes zu erhalten, ist es notwendig, daß die korrespondierenden, entgegengesetzt geladenen Tensidmonomere in die Mizellen diffundieren. Durch Relaxationsexperimente konnte gezeigt, daß der Prozeß dieses Monomeraustausches in einer wesentlich schnelleren Zeitskala abläuft, als die komplette Auflösung der Mizellen. Für den Prozeß der Auflösung der Mizellen ist es notwendig, daß nicht nur Monomere ausgetauscht werden, sondern daß auch in den Zwischenstufen sehr kleine Mizellen gebildet werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen zweiten Prozeß ist wesentlich geringer, daraus kann man nun schließen, daß auch die Kinetik dieses Prozesses wesentlich langsamer ist. Der Vorgang der kompletten Auflösung der Mizellen kann man nun mit dem langsamen Prozeß der Kinetik mizellarer Aggregate in direkte Verbindung bringen. Auch entspricht die hier erhaltene Relaxationszeit τ_2 , den Relaxationszeiten der kinetischen Experimente an mizellaren Systemen^[69,147].

Bei dem Vergleich mit der Mizellkinetik ist jedoch hier Vorsicht geboten, da die dort bestimmte Relaxationszeit τ_2 aus Relaxationsexperimenten bestimmt wurde. Die von Anniansson und Wall aufgestellten Gleichungen beziehen sich nur auf kleine Abweichungen vom Gleichgewichtszustand. Bei dem hier betrachteten System kann es jedoch auch zur Rekombination der unterschiedlich geladenen Mizellen kommen. Dies wird durch die Mizellkinetik nicht beschrieben.

Zusätzlich zum Verschwinden der mizellaren Aggregate kann nun im weiteren zeitlichen Verlauf der Streukurven die Bildung von Vesikeln beobachtet werden. Um die

Vesikelbildung anhand von Streukurven besser beobachten zu können, wurde nun ein Bereich kleinerer q -Werte gewählt. In Abb. 89 sind die Streukurven bei kleinen q -Werten als Funktion der Zeit dargestellt. Bereits nach einer sehr kurzen Zeit von 100 ms kann man die Streuung von Objekten beobachten, welche lokal flach sind. Eine Anpassung der Streukurve im q -Bereich von 0,05 bis 0,7 nm^{-1} nach dem Formfaktor für planare Lamellen lieferte eine Dicke der Tensiddoppelschicht von 4,1 nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der doppelten Länge eines gestreckten Tensidmoleküls.

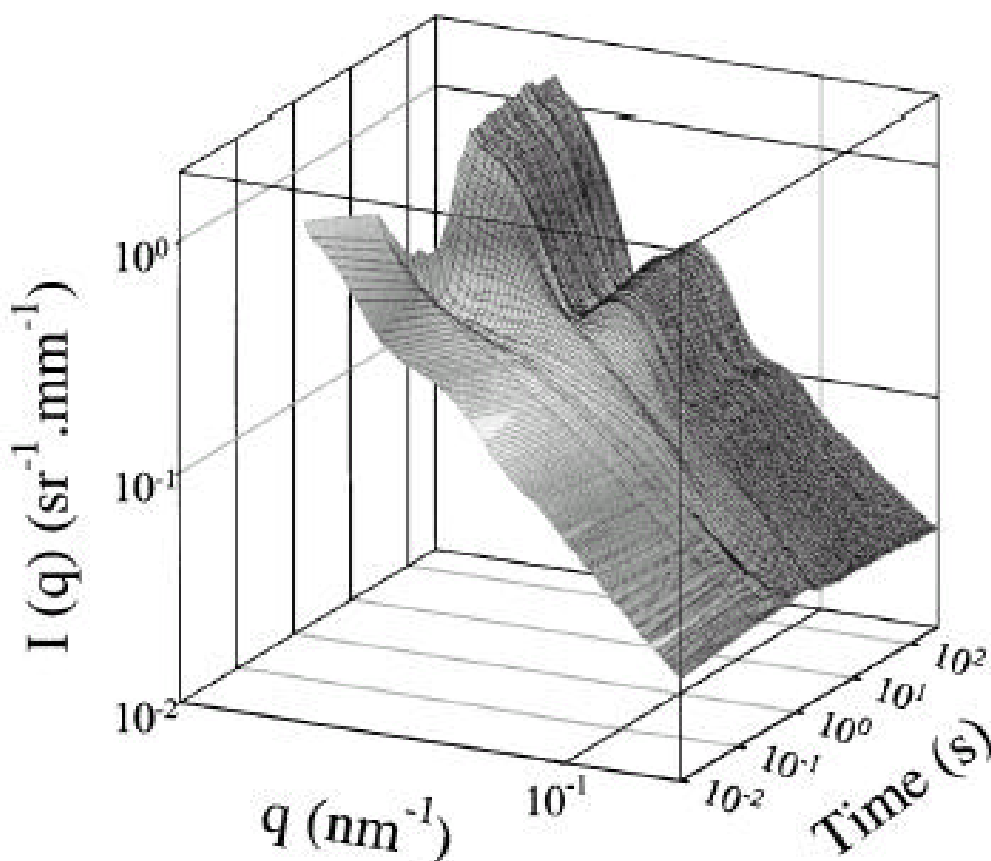


Abb. 89: Zeitliche Entwicklung der SAXS Intensitäten im Bereich kleiner q – Werte für das System 50 mM TTAOH / TexH bei 25 °C nach dem Mischvorgang

Ungefähr 5 s nach dem Mischvorgang kann man nun ein Minimum in den Streukurven bei rund 0,04 nm^{-1} beobachten. Im zeitlichen Verlauf wird dieses Minimum der Intensität zu kleineren q -Werten verschoben und stärker ausgeprägt. Zu noch längerer Zeit hin kann man sogar Oszillationen zweiter und dritter Ordnung erkennen. An diesem Punkt sollte erwähnt werden, daß dieser Prozeß sehr leicht reproduziert werden kann, so lange die Flußgeschwindigkeit beim Mischvorgang genügend groß ist. Ist dies nicht der Fall, so kann die Mischung nicht vollständig erfolgen und die erhaltenen Systeme sind mikroskopisch zweiphasig.

Die Streukurven, in Abb. 90 dargestellt, rühren von schalenförmigen Teilchen her und können somit mit dem Formfaktor $P(q, r)$ für polydisperse Schalen mit einer Schulz Größenverteilung $f(r)$. Der resultierende

Ausdruck für die Streuintensität hat folgende Form:

$$I(q) = N \int_0^{\infty} dr f(r) P(q, r) \quad (42)$$

wobei N die Zahlendichte der Vesikel ist, und $f(r)$ und $P(q, r)$ durch folgende Gleichungen gegeben sind:

$$f(r) = \left(\frac{t+1}{R_m} \right)^{t+1} \frac{r^t}{\Gamma(t+1)} \exp\left(-\frac{t+1}{R_m} r \right) \quad (43)$$

mit R_m als mittlerer Radius. Die Polydispersität ist charakterisiert durch $t+1 = 1/p^2$, wobei p der Polydispersitätsindex $\left[p^2 = \left(\langle R^2 \rangle / \langle R \rangle^2 \right) - 1 \right]$ ist. Der Formfaktor kann wie folgt beschrieben werden:

$$P(q) = 16p^2 (\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_S)^2 \left\{ R_2^3 f_0(qR_2) - R_1^3 f_0(qR_1) \right\}^2, \quad (44)$$

mit $f_0(x) = (\sin x - x \cos x) / x^3$.

\mathbf{r}_A und \mathbf{r}_S sind die Streulängendichten für die Tensiddoppelschicht bzw. für das Lösungsmittel. Der äußere Radius R_2 wurde um 4,1 nm größer als R_1 gewählt, in Übereinstimmung mit der Dicke der Vesikelmembran. Die Streukurven für das System 50 mM TTAOH / TexH sind in Abb. 90 (eine Kurve für den Endzustand und eine Streukurve für den Übergangszustand der Vesikelbildung) dargestellt.

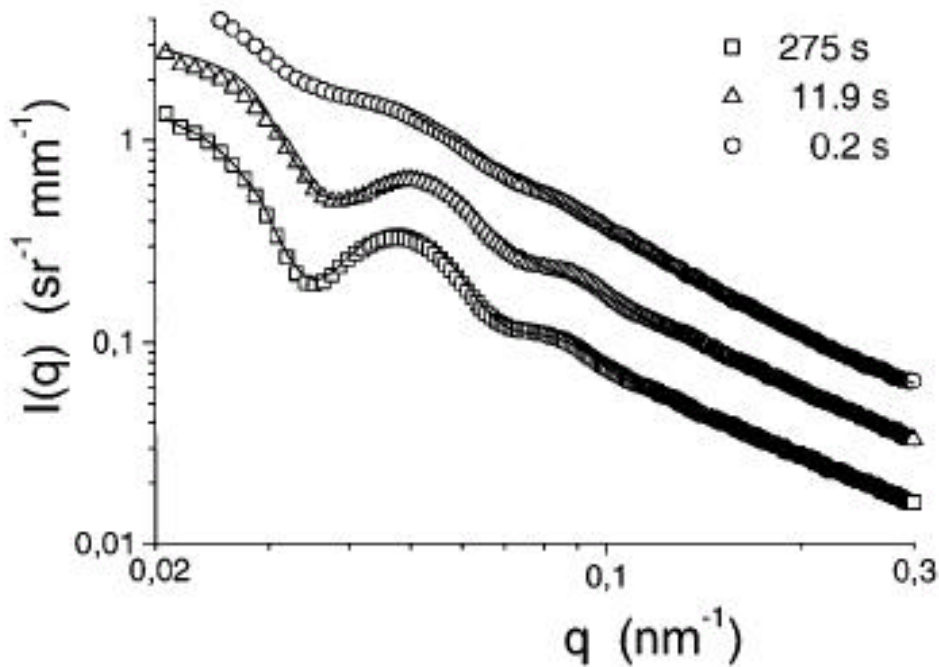


Abb. 90: Radialisierte, gemittelte Streuintensität $I(q)$ für das System 50 mM TTAOH / TexH bei 25 °C bei verschiedenen Zeiten nach dem Mischen. Durchgezogene Linien stellen die Fitkurven nach Gl. (42) dar.

Aus den Fitkurven wurde der mittlere Radius R_m und der Polydispersitätsindex p bestimmt, und in Abb. 91 als Funktion der Zeit aufgetragen. Der mittlere Radius R_m steigt mit der Zeit von 75 auf 85 nm an, währenddessen der Polydispersitätsindex p von 0,2 auf 0,15 abnimmt. Der Radius R_m erreicht einen Endwert von 85,6 nm (Zahlenmittel) mit einem Polydispersitäts-index p von 0,157. Dies entspricht einem hydrodynamischen Radius R_h (z - Mittel) von 124 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung steht. Beide Meßgrößen, der Radius und der Polydispersitätsindex in Abhängigkeit der Zeit, lassen sich mit einer monoexponentiellen Fitfunktion in Einklang bringen. Die daraus berechneten Relaxationszeiten liegen im Bereich von 22 – 30 s. Bei diesem Prozeß handelt es sich um das Wachstum der unilamellaren Vesikel und die Einstellung der Größenverteilung. Dies stellt einen wesentlich langsameren Prozeß, im Vergleich zur Auflösung der ursprünglich vorhandenen Mischmizellen, dar.

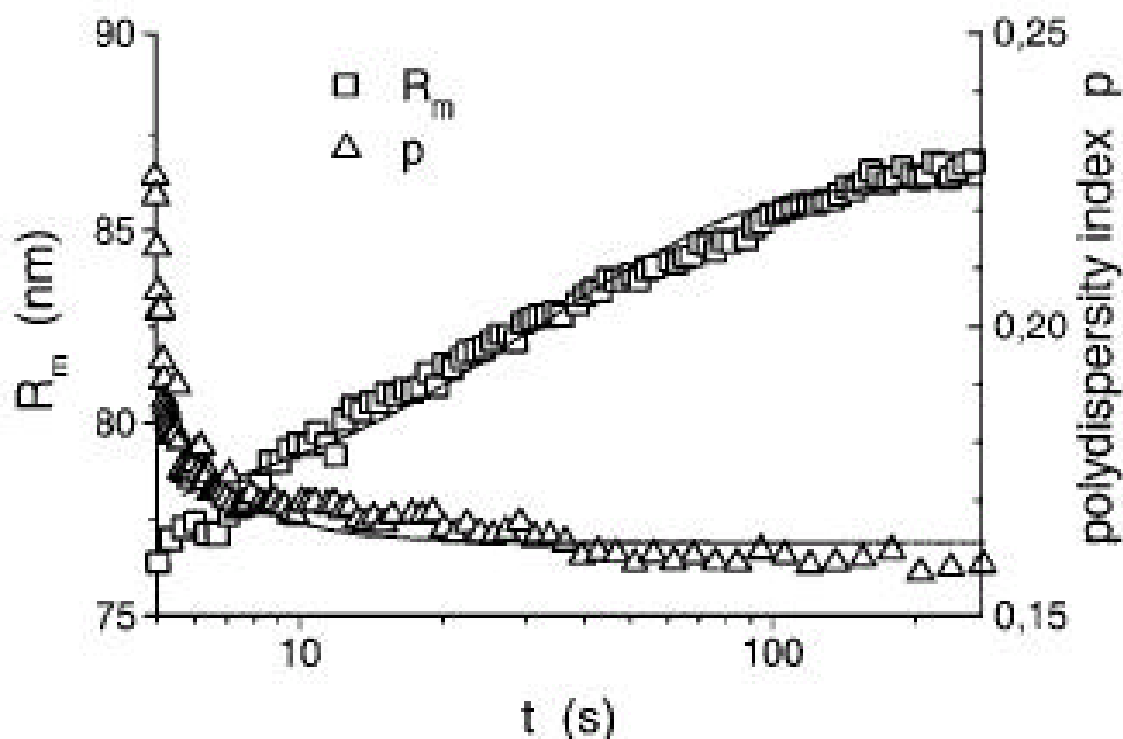


Abb. 91: Zeitabhängigkeit des mittleren Radius R_m und des Polydispersitätsindex p für das System 50 mM TTAOH / TexH bei 25 °C, ermittelt aus dem Streukurven in Abb. 89. Durchgezogene Linien stellen die monoexponentiellen Fitfunktionen dar.

Die hier erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit anderen Studien, welche sich auch mit dem Übergang von mizellaren Tensidsystemen zu vesikulären Systemen beschäftigen. In vielen Arbeiten wurde die Vesikelbildung als ein Prozeß, welcher über mehrere Zwischenstufen verläuft, beschrieben^[76,86,89,91]. Jedoch war in vielen dieser Arbeiten die zeitliche Auflösung auf den Sekundenbereich beschränkt. Dem entsprechend wurden auch langsamere Übergänge untersucht, bei welchen die Vesikelbildung zum einem durch Zugabe von Salz^[89] oder zum anderen durch Verdünnung^[76] erreicht wurde. Bei Blockcopolymeren ist diesbezüglich die Situation vorteilhafter, da hier im Vergleich zu Tensidmolkülen generell die Zeitkonstanten bedeutend länger sind. Hier ist es möglich detaillierte Untersuchungen der Zwischenstufen des Übergangs von Mizellen zu Vesikel mit Hilfe der Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) durchzuführen^[86].

Aus diesen zeitabhängigen SAXS – Messungen stellt sich nun der Prozeß der Vesikelbildung im System TTAOH / TexH wie folgt dar: Mischt man äquimolare Lösungen von kationischem mit anionischem Tensid erhält man in einem mehrstufigen Prozeß relativ monodisperse Vesikel. Gemischte Mizellen werden innerhalb der Totzeit (< 10 ms) der Apparatur gebildet, welche sich innerhalb einer Zeit von rund 500 ms wieder auflösen. Nach und während dieses Vorganges bilden sich sehr schnell lamellare Fragmente. Diese Lamellen schließen sich in einem weitaus langsameren Prozeß zu unilamellaren Vesikeln. Die gebildeten Vesikel wachsen mit einer Zeitkonstanten von 20 – 30 s an, wobei die Größenverteilung monodisperser wird.

Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, daß es sich hier bei der Vesikelbildung um einen reinen Selbstaggregationsprozeß handelt. Der Übergang findet erst lange Zeit nach dem Mischvorgang statt, so daß Scherkräfte nicht direkt involviert sind. Dies ist ein sehr wichtiger Punkt, da der Einfluß von Scherkräften auf die Vesikelbildung mitunter stark kontrovers diskutiert wurde^[54,126,148,149].

Der Vergleich der Relaxationszeiten für die Auflösung der Mischmizellen und die Bildung der Vesikel aus den SAXS Experimenten mit denen, welche mit Hilfe der Stopped Flow Messungen mit Leitfähigkeits- und Trübungsdetektion, liefert eine relativ gute Übereinstimmung. Im Falle der Leitfähigkeits- und Trübungsmessungen erfolgte die Auflösung der Mischmizellen und die anschließende Bildung von Vesikeln innerhalb von 200 ms, vergleichbar mit den Relaxationszeiten für die Auflösung der Mischmizellen bestimmt aus den SAXS Experimenten. Jedoch ist innerhalb dieser 200 ms der Endzustand

der Vesikel noch nicht erreicht. Bei den Stopped Flow Messungen mit Hilfe der Trübungsdetektion zeigte sich, daß es bis zu 200 s dauern kann, bis ein stabiler Endzustand mit einer einheitlichen Größenverteilung erreicht ist. Dies konnte auch anhand der SAXS Messungen gezeigt werden, daß es zu längeren Zeiten hin noch zu einem Anwachsen der Vesikel mit einer einheitlicheren Größenverteilung kommt. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden, zum einem Streumethoden und zum anderen die Leitfähigkeits- und Trübungsmessung, liegt darin begründet, daß man bei der Trübung- bzw. Leitfähigkeitsdetektion die Meßgröße nur indirekt der Vesikelbildung zuordnen kann, wohingegen die SAXS Messungen eine direkte Auskunft über die Größe und Art der Aggregate geben kann.

Des weiteren ist auch zu beachten, daß der Mischvorgang selbst sehr wohl einen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel hat. So zeigte sich in Vorexperimenten an der Stopped Flow Apparatur mit SAXS Detektion, daß es bei einer zu geringen Durchflußgeschwindigkeit nicht zur vollständigen Mischung der beiden Lösungen kommt und die Lösung zweiphasig bleibt. Bei den verwendeten Stopped Flow Apparaturen mit Leitfähigkeit- und Trübungsdetektion sind sowohl die Mischvolumina als auch die Mischgeschwindigkeit wesentlich größer. Auch ist zu beachten, daß im Falle der Stopped Flow Apparatur mit SAXS Detektion die Mischung in einer sehr dünnen Kapillare stattfindet, so daß eventuell Randeffekte nicht zu vernachlässigen sind.

Bei diesen Untersuchungen zeigte es sich, die Vesikelbildung im salzfreien System TTAOH / TexH als mehrstufiger Prozeß anzusehen ist. Anhand der SAXS Messungen konnte gezeigt werden, daß als Zwischenstufen lamellare Fragmente aus den ursprünglich vorhandenen Mizellen gebildet werden. Dies wurde schon anhand der mikroskopischen Aufnahmen der Kontaktpräparate einer TTAOH- mit einer TexH-Lösung postuliert. Der wesentliche Unterschied von salzfreien zum salzhaltigen katanionischen Tensidsystemen hinsichtlich der Kinetik der Vesikelbildung liegt also in der Art der gebildeten Zwischenstufen. Bei den salzhaltigen Systemen konnten die Zwischenstufen nicht bestimmt werden, da dort die Bildungsgeschwindigkeit wesentlich höher ist. Auch hat es dort den Anschein, daß die Bildung von Vesikeln direkt aus der mizellaren Phase heraus erfolgt.

5.4 Vergleich der Kinetik der Vesikelbildung in den untersuchten katanionischen Systemen

Bei der Betrachtung der Kinetik der Vesikelbildung der katanionischen Systeme, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, kann man diese Systeme (vgl. Tondre et al.^[58]) in zwei unterschiedliche Klassen unterteilen:

- einfache Mischungen aus anionischen und kationischen Tensiden, welche die Gegenionen noch enthalten, und
- sogenannte Ionenpaar Amphiphile (IPA), bei welchen die Gegenionen entfernt wurden, so daß zwei Amphiphile entgegengesetzter Ladung vorliegen.

Schon in den Phasendiagrammen konnte gezeigt werden, daß diese beiden Systeme ein stark differierendes Verhalten aufweisen. Unter Kenntnis des unterschiedlichen Phasenverhaltens ist es nun auch nicht weiter verwunderlich, daß diese Systeme auch hinsichtlich der Kinetik der Vesikelbildung Unterschiede zeigen.

Mischungen aus kationischen und anionischen Tensiden mit Gegenionen

Die Kinetik der Vesikelbildung in diesen Systemen wurde eingehend in den Kap. 5.1 und 5.2 diskutiert. Bei den untersuchten Systemen handelte es sich um die Mischungen der kationischen Tenside der Klasse der Alkyltrimethylammoniumbromide mit den Natriumsalzen der Alkylcarbonsäuren als anionische Tenside.

Im Falle des Systems aus TTAB und SL konnte anhand der Stopped Flow Messungen mit Detektion der Leitfähigkeit (Kap. 5.1.1) gezeigt werden, daß die Bildung der Vesikel schon in einem sehr kurzen Zeitraum (wenige ms) erfolgt und die Geschwindigkeit stark abhängig von der Konzentration ist. Bei diesem System lagen jeweils das anionische als auch das kationische Tensid in der Mizellaren Phase vor. Die Bildung von Mischmizellen als Zwischenstufe konnte nicht nachgewiesen werden. Dies bedeutet jedoch nicht, daß direkt nach dem Mischen keine Mischmizellen vorliegen, sondern vielmehr, daß die Triebkraft für die Vesikelbildung so stark ist, daß die Kinetik der Mischmizellbildung zu schnell ist, um sie im Stopped Flow Experiment aufzulösen. Die Aufladung in diesen Systemen, durch Mischung unterschiedlicher Konzentrationen an kationischem und anionischem Tensid, hat keinen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel. Neben der ersten Geschwindigkeitskonstanten konnten in weiteren Stopped Flow Experimenten mit Detektion der Transmission (Kap. 5.1.2) weitere Zeitkonstanten beobachtet werden. Diese lassen sich nun auf das Anwachsen der Vesikel oder Reorganisationsprozesse zurückführen. Bei den längsten Zeiten im Bereich von 50 s kann es sich bei den Mischungen im Bereich der

Äquimolarität schon um die Bildung der kondensierten Vesikelpphase handeln. Bei Variation der Kettenlänge des kationischen Tensid von C14 zu C12 konnte festgestellt werden, daß das Phasenverhalten und infolgedessen auch die Kinetik der Vesikelbildung nur wenig beeinflusst wird.

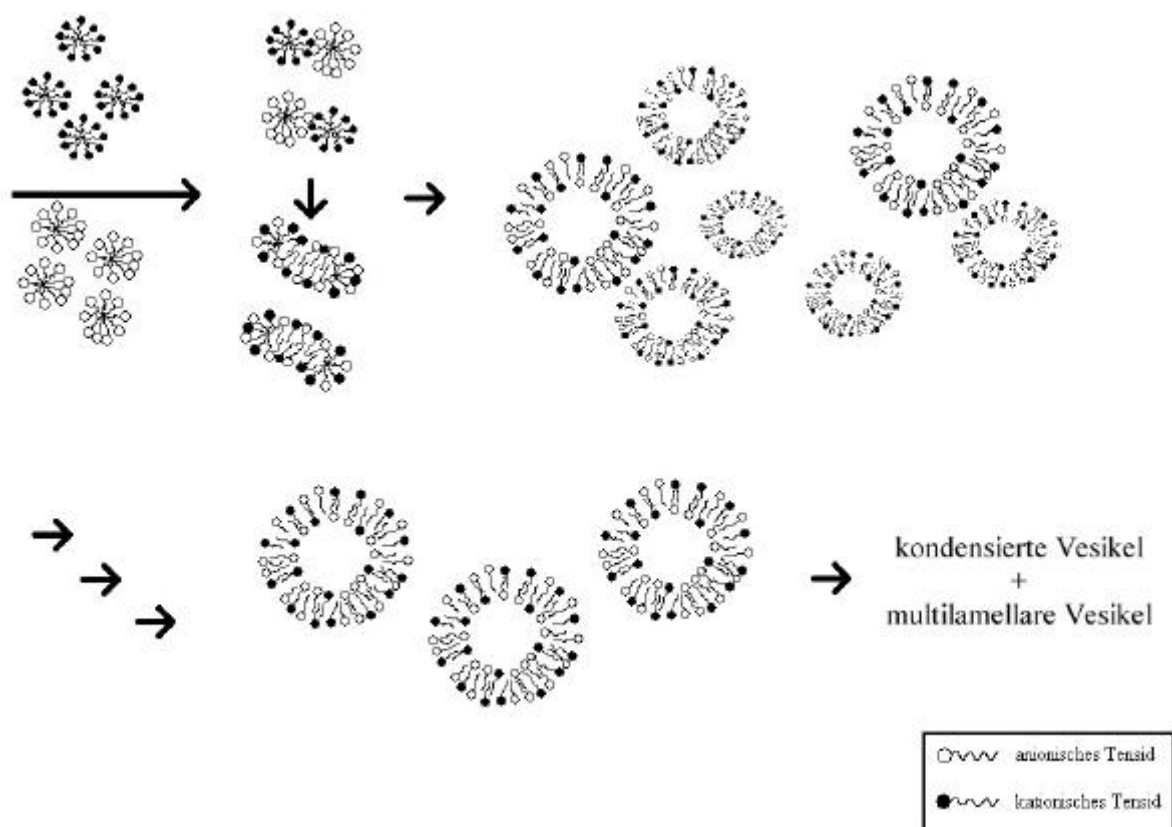


Abb. 92: Schematische Darstellung der Vesikelbildung im System DTAB/SL bzw. TTAB/SL

In Abb. 92 ist die Vesikelbildung für die Systeme TTAB / SL bzw. DTAB / SL schematisch dargestellt. Die dargestellte Bildung von Mischmizellen konnte nicht explizit nachgewiesen werden, erscheint jedoch als sehr wahrscheinlich. Diese Mischmizellen müssen auch zu einer kritischen Größe anwachsen, um danach zu Vesikeln schließen zu können. Dieses Anwachsen kann durch Rekombination der Mizellen von statten gehen. In diesen Systemen erfolgt die Bildung von Vesikeln direkt aus der mizellaren Phase, stabile Zwischenstufen können dabei nicht festgestellt werden. Bei den Untersuchungen mit Hilfe der Stopped Flow Methode ist die Probe im beobachtbaren Zeitfenster keinen Scherkräften ausgesetzt. Somit kann man hier durchaus von einer spontanen Vesikelbildung sprechen, was im Einklang mit den Untersuchungen von Kaler et al. [37] an vergleichbaren Systemen steht.

Als weiteres System, welches zu der Klasse der katanionischen Systeme mit enthaltenen Gegenionen zu zählen ist, wurden die Mischungen aus TTAB mit Natriumcaprinat (SC) untersucht (Kap. 5.2). Die Besonderheit dieses Systems liegt darin, daß das anionische Tensid hier anfangs nicht in der mizellaren Phase, sondern in molekular gelöster Form vorliegt. Im Zuge der Stopped Flow Experimente mit Leitfähigkeitsdetektion (Kap. 5.2.1) konnten zwei Zeitkonstanten bestimmt werden, wobei die erste dem Einbau von molekularen SC in die vorhandenen TTAB Mizellen zu den Vesikelvorstufen zugeordnet wurde. Die zweite Zeitkonstante (rund Faktor 20 größer) spiegelt hier die Bildung der Vesikel wieder.

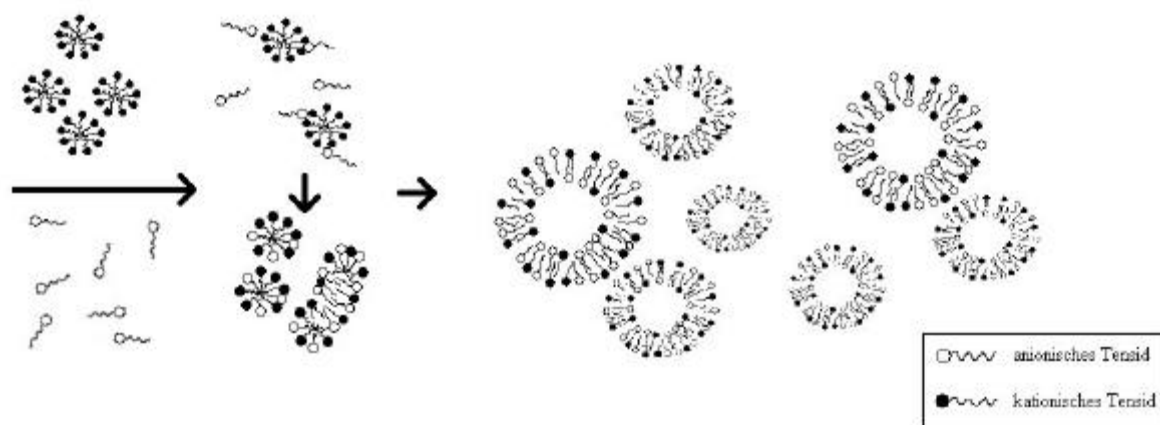


Abb. 93: Schematische Darstellung der Vesikelbildung im System TTAB/SC

In diesem System zeigte sich bei kinetischen Messungen in Abhängigkeit der Temperatur, daß hier die Kinetik nicht dem typischen Arrhenius Verhalten folgt. Bei einer gewissen Temperatur war ein deutlicher Knickpunkt der Temperaturabhängigkeit der zweiten Zeitkonstanten festzustellen. Mit Hilfe von DSC Messungen konnte nachgewiesen werden, daß ein Übergang innerhalb der vesikulären Phase („Kopfgruppenschmelzen“) bei dieser Temperatur stattfindet. Somit konnte anhand dieses Systems gezeigt werden, daß das Phasenverhalten, also der im thermodynamischen Sinne stabile Endzustand, auch einen entscheidenden Einfluß auf die Bildungskinetik hat.

Vesikelbildung bei Ionenpaar Amphiphilen (Systeme ohne Gegenionen)

Zur Untersuchung der Kinetik der Vesikelbildung in Systemen, bei welchen die Gegenionen durch H^+ und OH^- ersetzt wurden, wurde das System aus Tetradecyltrimethylammoniumhydroxid (TTAOH) mit Texapon N₇₀-H herangezogen. Die kinetischen Messungen an diesem System wurden eingehend im Kap. 5.3 vorgestellt. Bei den Stopped Flow Experimenten mit

Detektion sowohl der Leitfähigkeit, als auch der Transmission konnten zwei Zeitkonstanten für die Vesikelbildung festgestellt werden. Als mögliche Erklärung wurde dafür postuliert, daß im Zuge der ersten Zeitkonstanten sich Vesikelvorstufen oder auch polydisperse Vesikel bilden, und die zweite Zeitkonstante die eigentliche Vesikelbildung und das Wachstum der Vesikel widerspiegelt. Im Vergleich zu den Systemen mit Gegenionen zeigte jedoch die Änderung der Transmission einen entgegengesetzten Kurvenverlauf. Im System mit Gegenionen wurde im Zuge des Überganges von der L_1 - Phase zur Vesikelphase eine Zunahme der Trübung verzeichnet, hier im System ohne Gegenionen ist jedoch genau ein umgekehrter Effekt beobachtbar. Anhand der Mikroskopie - Experimente mit Kontaktpräparaten konnte gezeigt werden, daß es an der Grenzfläche zwischen einer Lösung mit anionischem Tensid und einer Lösung mit kationischem Tensid zur Bildung einer geordneten flüssigkristallinen Phase kommt. Darüber hinaus wurde bei SAXS Messungen festgestellt, daß als Vesikelvorstufen schalen- oder scheibchenförmige Mizellen gebildet werden, welche sich dann erst nach einer gewissen Zeit zu Vesikel umlagern. Der Ablauf der Vesikelbildung ist in Abb. 94 schematisch dargestellt.

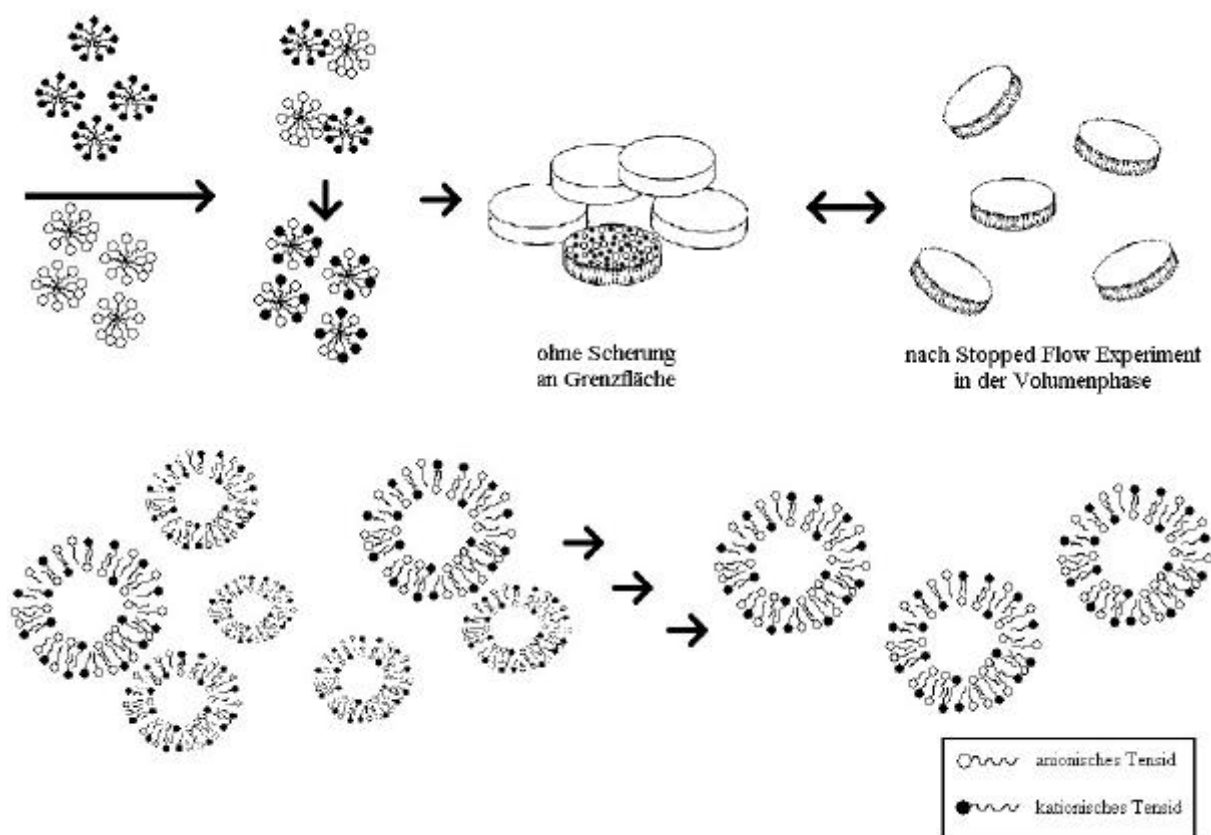


Abb. 94: Schematische Darstellung der Vesikelbildung im System TTAOH / TexaponH

Vergleicht man die salzhaltigen Systeme mit den Systemen, bei welchen die Gegenionen ersetzt wurden, so sind schon im Phasenverhalten gravierende Unterschiede festzustellen.

Der Vergleich von Systemen, welche Gegenionen enthalten zu Systemen, bei welchen die Gegenionen entfernt wurden, zeigt, daß in letzteren die Vesikelbildung deutlich langsamer von statten geht. Bei den salzfreien Systemen konnte darüber hinaus die Bildung von scheibchenförmigen Strukturen als Zwischenstufen nachgewiesen werden. Eine Aussage über die Zwischenstufen bei der Vesikelbildung bei salzhaltigen Systemen, ließ sich anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht treffen. Somit hat der Salzgehalt einen entscheidenden Einfluß auf die Bildungskinetik der Vesikel.

Daneben spielt die Aufladung der Vesikel durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse von anionischem zu kationischem Tensid in der Bildungskinetik keine Rolle, solange man sich noch in der vesikulären Phase befindet. Diese kann durchaus über einen großen Ladungsbereich stabil sein, was anhand der Phasendiagramme gezeigt werden konnte.

6. Kinetik der Bildung lamellarer Phasen in katanionischen Systemen

Um die Komplexität katanionischer Systemen darzustellen, soll abschließend noch auf die Bildung von lamellaren Phasen in katanionischen Systemen eingegangen werden. In Arbeiten von Hoffmann et al. [55] konnte gezeigt werden, daß es zur Bildung von klassischen lamellaren Phasen kommt, wenn während Präparation vollständig auf Scherkräfte verzichtet wurde. Dies konnte so realisiert werden, daß man ein katanionisches System in situ herstellt. Bei dieser Herstellungsmethode wurde ein Ester (Methylformiat) in die L_1 -Phase des Systems bestehend aus dem zwitterionischem Tensid Tetradecyldimethylaminoxid (TDMAO) und dem anionischen Tensid Texapon N_{70} solubilisiert. Im Zuge der Hydrolyse des Methylformiats bildet sich die freie Säure, welche nun in der Lage ist das Aminoxid zu protonieren und somit in ein kationisches Tensid zu überführen. In diesem System konnte nun Übergang von der L_1 -Phase zur lamellaren Phase beobachtet werden. Wird dieses System aber auf klassischem Wege, also durch Mischen von TDMAO mit der freien Säure TexaponH unter Scherung hergestellt, so erhält man eine vesikuläre Phase bestehend aus koexistierenden unilamellaren und multilamellaren Vesikeln.

Zu diesen beiden Herstellungsmethoden stellt das Stopped Flow Experiment nun einen Mittelweg dar, da bei diesem Experiment anfangs die Lösungen einem sehr großen Schergradienten ausgesetzt sind, danach aber die Lösung in Ruhe bleibt und nun keine Scherkräfte mehr wirken. Mit Hilfe dieser Methode wurde nun eine Lösung zwitterionisches Tensid (200 mM TDMAO) mit einer Lösung anionisches Tensid (60 mM TexaponH) gemischt. Nach dem Phasendiagramm in [55] sollte man unter Scherung in eine L_α -Phase mit unilamellaren und multilamellaren Vesikeln kommen. Hingegen liefert die Herstellung dieses katanionischen Systems ohne Scherung im Zuge der Esterhydrolyse eine klassische lamellare Phase mit planaren Lamellen.

Die Kinetik wurde hier mit Hilfe des Stopped Flow Experimentes mit Detektion der Röntgenkleinwinkelstreuung verfolgt. In Abb. 95 sind die erhaltenen Streukurven bei verschiedenen Zeiten dargestellt.

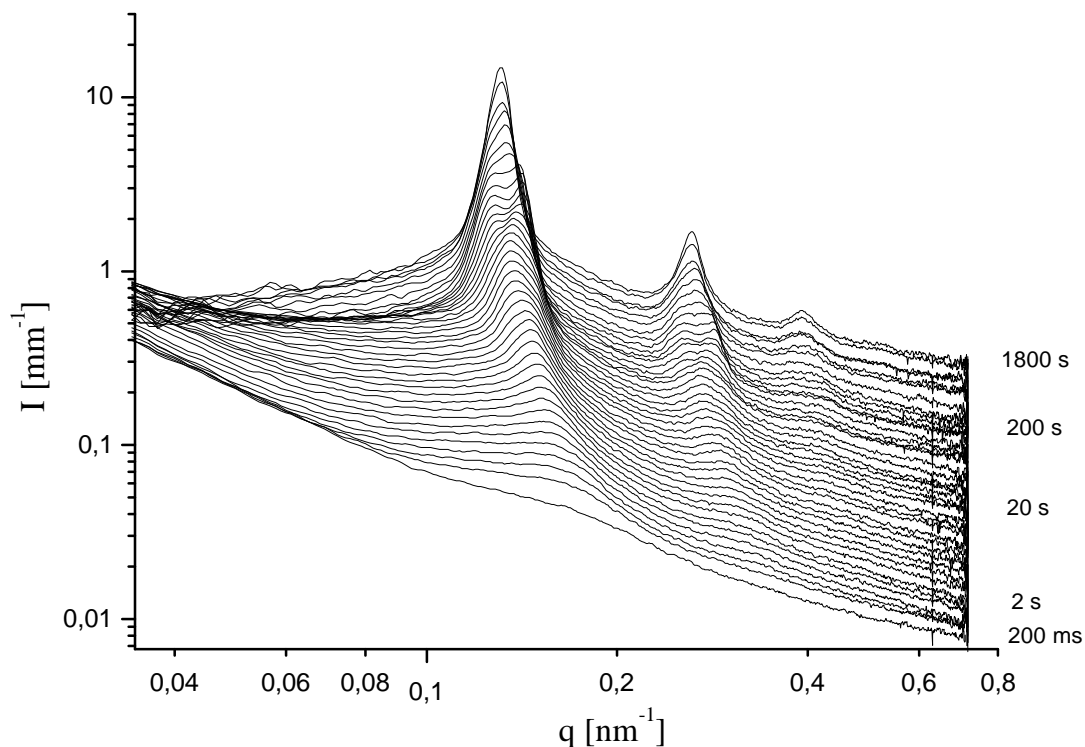


Abb. 95: SAXS-Streukurven in zeitlicher Abhängigkeit nach Stopped Flow Experiment; Mischung von 200 mM TDMAO mit 60 mM TexaponH; (y-Achse zur besseren Darstellung gestreckt)

Anhand der erhaltenen Streudaten wird sofort deutlich, daß es hier zur Bildung einer lamellaren Phase kommt. Nach 30 Minuten nach dem Mischvorgang sind deutlich die typischen äquidistanten Bragg Peaks für eine lamellare Phase zu erkennen. Dabei hat diese lamellare Phase eine sehr hohe Ordnung. Dies kann man daran erkennen, daß ein deutlich ausgeprägter Bragg Peak dritter Ordnung zu beobachten ist.

Um nun die besser die zeitliche Evolution der lamellaren Phase zu interpretieren, wurde in Abb. 96 die Intensität des ersten Bragg Peaks gegen die Zeit aufgetragen. Aus dieser Auftragung wird deutlich, daß mindestens zwei Zeitkonstanten bei der Untersuchung der Kinetik eine Rolle spielen. Innerhalb von 200 s steigt die Intensität auf den drei- bis vierfachen Wert an. Dieser Zeitbereich ist in Abb. 97 vergrößert dargestellt.

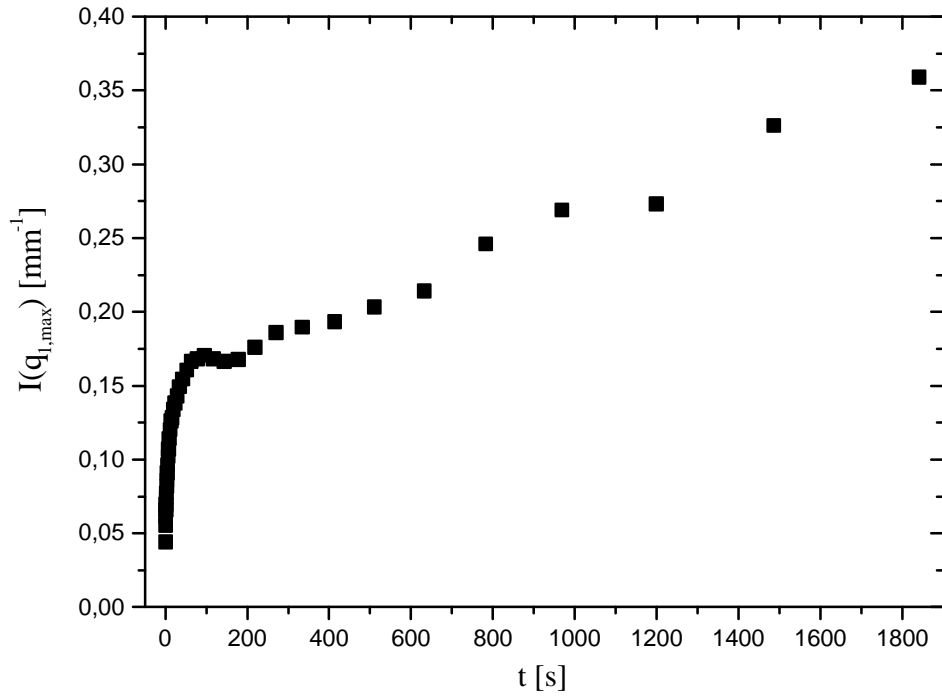


Abb. 96: Intensität des ersten Bragg Peaks aus SAXS-Streukurven in Abhängigkeit der Zeit

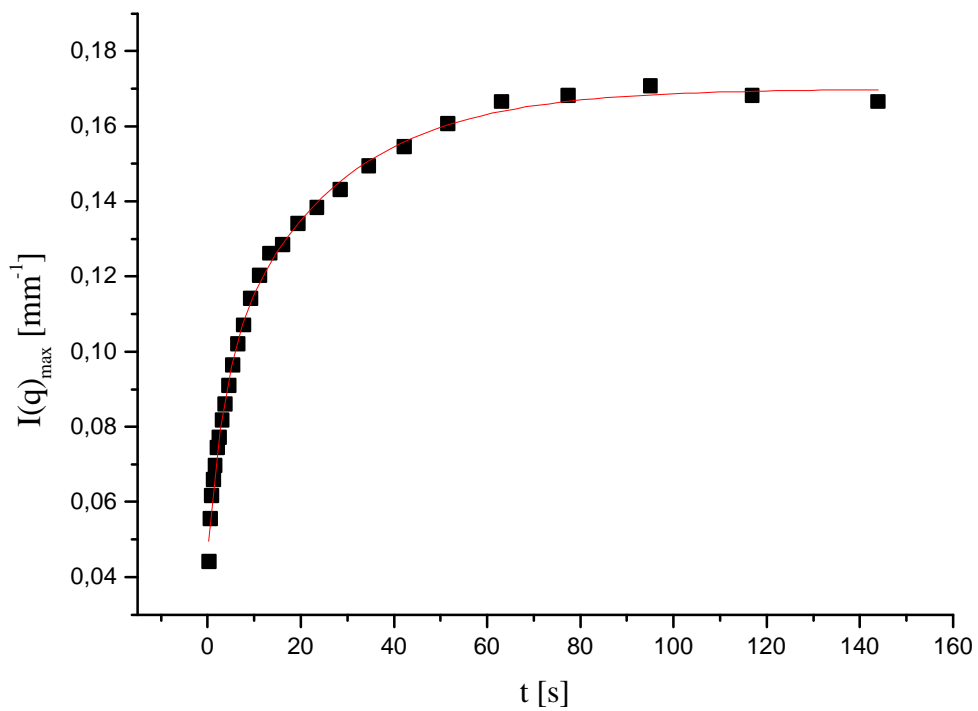


Abb. 97: Intensität des ersten Bragg Peaks aus SAXS-Streukurven in Abhängigkeit der Zeit (Ausschnitt aus Abb. 96)

Der Anstieg der Intensität in Abb. 97 läßt sich mit einer monoexponentiellen Funktion anpassen und liefert eine mittlere Zeitkonstante von 14 s. Diese Zeitkonstante steht in direkter Verbindung mit dem Wachstum der Lamellen. Nach 200 s ist ein Plateau – Wert für die Intensität erreicht. Das Wachstum der Lamellen scheint nun abgeschlossen zu sein.

Im weiteren Verlauf nimmt nun die Intensität linear zu. Dabei muß es sich um die Orientierung der lamellaren Phase handeln. Mit der Intensität nimmt auch die Schärfe der Bragg Reflexe zu. Die Orientierung ist auch nach 30 Minuten noch nicht abgeschlossen. Bei diesem Vorgang spielen sicher Wandeffekte der dünnen Kapillare des Meßsystems eine Rolle.

Aus dem Streuvektor q_{\max} des ersten Bragg Peaks läßt sich nach folgender Formel

$$q_{1,\max} = \frac{2p}{d} \quad (45)$$

der interlamellare Abstand d berechnen. In diesem Falle beträgt der interlamellare Abstand am Ende der Messung 48,1 nm. Mit Hilfe des Volumenbruches f_{tens} an Tensid, welcher aus der Einwaage bekannt ist, und der Beziehung

$$f_{\text{tens}} = \frac{D}{d} \quad (46)$$

kann man die Dicke der Tensiddoppelschicht D berechnen. In diesem Fall läßt sich eine Dicke D von rund 2 nm berechnen. Dieser Wert entspricht jedoch nur der Kettenlänge eines Tensids und ist somit nur halb so groß wie es für eine Tensiddoppelschicht zu erwarten wäre. Eine Erklärung dafür könnte darin begründet liegen, daß man sich bei der Zusammensetzung von 100 mM TDMAO / 30 mM TexH sehr nahe am Zweiphasengebiet aus L_{α} - und L_1 -Phase befindet^[55]. Aufgrund von Temperaturschwankungen könnte es nun möglich sein, daß tatsächlich ein Zweiphasengebiet vorliegt und man nur die lamellare Phase betrachtet. In dieser lamellaren Phase ist nun der Volumenbruch f_{tens} als der aus der Einwaage berechnete und somit wäre auch die berechnete Dicke D größer.

Anhand diese Systems konnte hier nun gezeigt werden, daß katanionische Systeme ein sehr hohe Komplexität bezüglich ihres Phasenverhaltens aufweisen. Auch die Art der Präparation der Phasen hat letztendlich einen sehr großen Einfluß auf die Mikrostruktur der Systeme und damit auch auf die makroskopischen Eigenschaften der Systeme.

7. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung der Kinetik der Vesikelbildung in katanionischen Tensidsystemen. Ein wesentlicher Aspekt dabei war der Vergleich von einfachen Mischungen von anionischen mit kationischen Tensiden, bei welchen die Tenside als Salze vorlagen, mit katanionischen Amphiphilen, bei welchen als Gegenionen Protonen und OH^- Ionen vorlagen.

Zur allgemeinen Beschreibung der katanionischen Tensidmischungen kann das Pseudophasenseparationsmodell verwendet werden. Bei diesem Modell mußte jedoch noch der Wechselwirkungsparameter β eingeführt werden, da es sich bei den katanionischen Tensidmischungen nicht um ideale Mischungen handelt. Aufgrund der entgegengesetzten Ladung der einzelnen Spezies ergibt sich zwangsläufig ein starker Synergieeffekt. Aus experimentellen Daten konnte nun der Wechselwirkungsparameter β für die Systeme TTAB/SL und TTAB/SC bestimmt werden. Die gefunden Parameter stehen in gutem Einklang mit den Literaturwerten vergleichbarer katanionischer Systeme.

Dieser starke Synergieeffekt spiegelt sich nun in dem reichen Phasenverhalten der katanionischen Tensidmischungen wider. In der vorliegenden Arbeit wurden eine Vielzahl von katanionischen Systemen untersucht. Bei den Mischungen der Alkyltrimethylammoniumbromide mit den Natriumsalzen der Laurin- bzw. Caprinsäure zeigte sich bei konstanter Gesamtkonzentration immer ein identischer Phasenverlauf. Ausgehend von einer mizellaren Lösung, z. B. der anionischen Komponente, gelangt man bei Erhöhung des Anteils an kationischem Tensid immer über ein Zweiphasengebiet in die vesikuläre Phase im Bereich der Äquimolarität von kationischem zu anionischem Tensid. In diesen salzhaltigen Systemen kommt es fast immer bei exakt äquimolarer Zusammensetzung bei Raumtemperatur zur Präzipitatbildung. Unterschiede in der absoluten Lage der Phasengrenzen sind bei unterschiedlicher Kettenlänge der Tenside festzustellen, dabei kann auch die Präzipitatbildung bei Raumtemperatur unterdrückt werden. In den salzfreien Systemen ist die Ladung der Vesikel nicht abgeschirmt und es kommt meistens nicht zur Kondensation der Vesikelphase.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich nun mit der Untersuchung der Kinetik der Vesikelbildung der vorher beschriebenen katanionischen Systeme. Diese wurde mit Hilfe von Stopped Flow Messungen mit unterschiedlichen Detektionsmethoden verfolgt. Es konnte festgestellt werden, dass es sich bei der Vesikelbildung um einen mehrstufigen Prozess handelt.

Bei den salzhaltigen Mischungen zeigte sich, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel stark abhängig von der Gesamtkonzentration ist und bei hoher Konzentration ($> 100 \text{ mM}$) mitunter schon an der Auflösungsgrenze der Stopped Flow Methode liegt. Die Bildung von Mischmizellen als Vorstufen zu den Vesikeln konnte bei den salzhaltigen Systemen nicht explizit nachgewiesen werden, erscheint jedoch, auch aufgrund der Phasendiagramme, als recht wahrscheinlich. Die Aufladung, durch unterschiedliches Mischungsverhältnis von anionischem zu kationischem Tensid, zeigt keinen Einfluß auf die eigentliche Bildungsgeschwindigkeit der Vesikel. Im Zuge von Stopped Flow Messungen mit Detektion der Transmission wurde festgestellt, dass es im weiteren zeitlichen Verlauf zu einem Größenwachstum der Vesikel und zur Abnahme der Polydispersität kommt. Darüber hinaus ist bei den äquimolaren Mischungen schon die Tendenz zur Präzipitatbildung nach mehreren Minuten zu verzeichnen. Die makroskopische Auftrennung der Phasen bis zum Erreichen des thermodynamisch stabilen Endzustandes kann hier jedoch mitunter mehrere Stunden dauern. Der Einfluß der Temperatur auf die Kinetik der Vesikelbildung konnte anschaulich am System TTAB/SC nachgewiesen werden. Solange man sich noch bei Temperaturänderung in der gleichen Phase befindet, so ändern sich die Zeitkonstanten allgemein nach der Arrhenius'schen Gleichung. Ist jedoch mit der Temperatur ein Phasenübergang innerhalb der Vesikelphase verbunden, so zeigt auch die Kinetik dementsprechend einen Knickpunkt im Verlauf der Zeitkonstanten mit der Temperatur.

Im Vergleich zu den salzhaltigen Systemen wurden nun auch die katanionischen Ionenpaar Amphiphile hinsichtlich der Bildungskinetik der Vesikel untersucht. Mit Hilfe von zeitaufgelösten SAXS Messungen konnte an diesen Systemen eindeutig das Vorhandensein von Mischmizellen zu Beginn der Vesikelbildung nachgewiesen werden. Diese Mischmizellen, welche einen schalen- oder scheibchenförmigen Charakter haben, lagern sich innerhalb von 500 ms in einem weitaus langsameren Prozess zu unilamellaren Vesikeln um. Diese wachsen mit einer Zeitkonstanten von 20 – 30 s an, wobei die Größenverteilung monodisperser wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte somit gezeigt werden, daß die Vesikelbildung nicht nur auf das Vorhandensein von Scherkräften zurückzuführen ist, sondern es durchaus in bestimmten Systemen sich bei der Bildung von Vesikeln um einen reinen Selbstaggregationsprozess handelt. Der kinetische Ablauf der Vesikelbildung wird dabei zu einem stark durch die Elektrostatik des Systems gesteuert. Zum anderen spielt der letztlich stabile Endzustand des Systems eine wesentliche Rolle für den zeitlichen Verlauf der Phasenbildung.

8. Summary

This work is mainly focussed on the investigation of the kinetics of the formation of vesicles in catanionic surfactant systems. An essential aspect was the comparison of simple mixtures of salts of cationic and anionic surfactants, with catanionic amphiphiles, in which the counterions were replaced by protons and OH^- .

For a general description of catanionic surfactant mixtures the pseudo phase separation model can be used. With this model the interaction parameter β had to be introduced, because of the non-ideal mixing behaviour of the catanionic surfactant mixtures. The oppositely charged surfactants cause inevitably a strong synergism. From the experimentally obtained data for the systems TTAB/SL and TTAB/SC the interaction parameter β could be determined. The received parameters are in good agreement with the values for comparable catanionic systems found in literature.

This strong synergism between cationic and anionic surfactants is now reflected in the rich phase behaviour of these systems. In this work the phase behaviour of several catanionic systems was investigated. The mixtures of the alkyltrimethylammonium bromides with the sodium salts of the lauric acid and capric acid, respectively, an identical trend in the phase sequence was found for a constant total surfactant concentration. Starting from a micellar solution, for example for the pure anionic surfactant, one reaches always by increasing the fraction of cationic surfactant a two phase region followed by the vesicular phase in the region of equimolarity of anionic to cationic surfactant. By further increase of cationic surfactant the phase sequence is reversed. In the systems with the counterions the formation of a precipitate can be observed for equimolar compositions at room temperature. Differences in the absolute position of the phase boundaries are observed for surfactants with the same head group but different chain lengths. Besides this the formation of a precipitate at room temperature can be suppressed by varying the chain lengths. In the salt free systems where the counterions were replaced by H^+ and OH^- the charge of the vesicles is not shielded, therefore a condensation of vesicles could not be observed.

The main part of this work is dealing with the investigation of the kinetics of vesicle formation in the above described systems. The kinetics of the vesicle formation was followed by stopped flow measurements with different detection methods. It was found that the formation of vesicles is a multi - step process.

For the salt containing systems it could be shown, that the rate of vesicle formation is strongly dependent on the total surfactant concentration. For high concentrations (>100 mM) this rate is almost reaching the time limit of the stopped flow method. The formation of mixed micelles as an intermediate state of the vesicle formation could not be shown definitely for the salt containing systems. Besides this it is likely that mixed micelles are present, because of the phase diagrams. The charge of the system, reached by different mixing ratios of cationic to anionic surfactant, shows no significant effect on the actual rate of vesicle formation. By stopped flow measurements with detection of transmission it could be shown, that in the later time course the vesicles grow in size and the polydispersity is decreasing. Beyond this the formation of a vesicle precipitate could be observed after several minutes for equimolar mixtures. The macroscopic phase separation and further on the reaching of the final thermodynamically stable state lasted in this case at least some hours. The influence of temperature on the kinetics of the formation of vesicles could be demonstrated clearly on the system TTAB/sodium caprylate. If the phase behaviour does not change by increasing the temperature, the rate constants follow the general Arrhenius law. A phase transition within the vesicle phase, induced by changing the temperature, has a strong influence on the kinetics. The rate constants for the vesicle formation respond to this phenomena and show a different scaling on the temperature.

In comparison to the salt containing systems also the catanionic ionpair amphiphiles, with H^+ and OH^- as counterions, were investigated regarding to the kinetics of vesicle formation. By means of millisecond time resolved SAXS studies it was shown that mixed micelles are present in the beginning of vesicle formation. These mixed micelles have a disk-like shape and are transformed within 500 ms to unilamellar vesicles. In a far slower process these unilamellar vesicles grow in size with a rate constant of 20 – 30 s, while the size distribution gets more monodisperse.

In this work it could be shown, that the vesicle formation is not only due to any present shear forces. In some systems the vesicle formation is a purely self-associative process. The kinetic trace of vesicle formation is on the one hand controlled by the electrostatics of the system, on the other hand the stable final state of the system has an important influence on the temporal trace of the phase formation.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation Of Micelles And Biological Membranes*, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [2] Lasic, D. D. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1765
- [3] Bangham, A. D.; Standish, M. M.; Watkins, J. C. *J. Mol. Biol.* **1965**, 13, 238
- [4] Lasic, D. D.; Martin, F. J.; Gabizon, A.; Huang, S. K.; Papahadjopoulos, D. *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, 1070, 187
- [5] Huang, C. H. *Biochemistry* **1969**, 8, 344
- [6] Papahadjopoulos, D.; Miller, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1967**, 135, 624
- [7] Mayer, L. D.; Hope, M. J.; Cullis, P. R. *Biochim Biophys. Acta* **1986**, 858, 161
- [8] Szoka, F.; Paphadjopoulos, D. *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **1980**, 9, 467
- [9] Hauser, H.; Gains, N.; Eibl, H. J.; Müller, M. Wehrli, E. *Biochemistry* **1986**, 25, 2126
- [10] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525
- [11] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, 1985
- [12] Haas, S.; Hoffmann, H. Thunig, C.; Hoikins, E. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 856
- [13] Haas, S.; *Dissertation*, Bayreuth, **1998**
- [14] Ninham, B. W.; Evans, D. F.; Wel, G. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 5020
- [15] Dubois, M.; Zemb, T. *Langmuir* **1991**, 7, 1352
- [16] Miller, D. D., Bellare, J. R.; Kaniko, T.; Evans, D. F. *Langmuir* **1988**, 4, 1363
- [17] Viseu, M. I.; Edwards, K.; Campos, C. S.; Costa, S. M. B. *Langmuir* **2000**, 16, 2105
- [18] Viseu, M. I.; Velazquez, M. M.; Campos, C. S.; Garcia-Mateos, I.; Costa, S. M. B. *Langmuir* **2000**, 16, 4882
- [19] Hoffmann, H.; Thunig, C.; Valiente, M. *Colloids Surf.* **1992**, 67, 223

- [20] Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, P.; Munkert, U. *Langmuir* **1994**, *10*, 3972
- [21] Beck, R.; Gradzielski, M.; Horbaschek, K.; Shah, S. S.; Hoffmann, H.; Strunz, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221*, 200
- [22] Gradzielski, M.; Bergmeier, M.; Müller, M.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1719
- [23] Gradzielski, M.; Müller, M.; Bergmeier, M.; Hoffmann, H.; Hoinkis, E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1416
- [24] Müller, M.; *Dissertation*, Bayreuth, **2000**
- [25] Witte, F.; *Dissertation*, Bayreuth, **1999**
- [26] Hoffmann, H.; Horbaschek, K.; Witte, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *235*, 33
- [27] Beck, R.; Hoffmann, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5438
- [28] Beck, R.; Abe, Y.; Terabayashi, T.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3335
- [29] zu Putlitz, B.; Landfester, K.; Förster, S.; Antonietti, M. *Langmuir* **2000**, *16*, 3003
- [30] Hoffmann, H.; Gräbner, D.; Hornfeck, U.; Platz, G. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 611
- [31] Lin, Z.; Cai, J. J.; Scriven, L. E.; Davies, H. T. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5984
- [32] Buwalda, R. T.; Stuart, M. C. A.; Engberts, J. B. F. N. *Langmuir* **2000**, *16*, 6780
- [33] Horbaschek, K.; Hoffmann, H.; Thunig, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 439
- [34] Horbaschek, K.; *Dissertation*, Bayreuth, **2001**
- [35] Scott, A. B.; Tartar, H. V.; Lingafelter, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 698
- [36] Hoffmann, H.; Kalus, J.; Schwandner, B. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 99
- [37] Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B. E.; Zasadzinski, J. A. *Science* **1989**, *245*, 1371
- [38] Kaler, E. W.; Herrington, K. L.; Murthy, A. K.; Zasadzinski, J. A. N. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6698
- [39] Yaacob, I. I.; Bose, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178*, 638
- [40] Chiruvolu, S.; Israelachvili, J. N.; Naranjo, E.; Xu, Z.; Zasadzinski, J. A.; Kaler, E. W.; Herrington, K. L. *Langmuir* **1995**, *11*, 4256

- [41] Herrington, K. L.; Kaler, E. W.; Miller, D. D.; Zasadzinski, J. A.; Chiruvolu, S. *J. Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 13972
- [42] Yacilla, M. T.; Herrington, K. L.; Brasher, L. L.; Kaler, E. W.; Chiruvolu, S.; Zasadzinski, J. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5874
- [43] Talhout, R.; Engberts, B. F. N. *Langmuir* **1997**, *13*, 5001
- [44] Bergström, M.; Pedersen, J. S. *Langmuir* **1998**, *14*, 3754
- [45] Villeneuve, M.; Kaneshina, S.; Imae, T.; Aratono, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 2029
- [46] Villeneuve, M.; Kanshina, S.; Aratono, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *239*, 254
- [47] Brasher L. L.; Herrington, K. L.; Kaler, E. W.; *Langmuir* **1995**, *11*, 4267
- [48] Bergström, M.; Pedersen, J. S.; Schurtenberger, P.; Egelhaaf, S. U. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9888
- [49] Huang, J.-B.; Zhao, G.-X.; *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 156
- [50] Fukuda, H.; Kawata, K.; Okuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1635
- [51] Dubois, M.; Dedieu, J.; Deme, B.; Gulik-Krzywicki, T.; Zemb, T. *ACS Symp. Ser.* **1999**, *736*, 86
- [52] Zemb, T.; Dubois, M.; Deme, B.; Gulik-Krzywicki, T. *Science* **1999**, *283*, 816
- [53] Dubois, M.; Gulik-Krzywicki, T.; Deme, B.; Zemb, T. *C. R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.* **1998**, *1*, 567
- [54] Horbaschek, K.; Hoffmann, H.; Hao, J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2781
- [55] Hao, J.; Hoffmann, H.; Horbaschek, K.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10144
- [56] Marques, E. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 4798
- [57] Khan, A.; Marques, E. F. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *4*, 402
- [58] Tondre, C.; Caillet, C. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *93*, 115
- [59] Zheng, Y.; Lin, Z.; Zakin, J. L.; Talmon, Y.; Davies, H. T.; Scriven, L. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5263
- [60] Raghavan, S. R.; Fritz, G.; Kaler, E. W. *Langmuir* **2002**, *18*, 3797
- [61] Jokela, P.; Jönsson, B.; Khan, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3291
- [62] Stellner, K. L.; Amante, J. C.; Scamehorn, J. F.; Harwell, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 186

- [63] Amante, J. C.; Scamehorn, J. F.; Harwell, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *144*, 243
- [64] Caria, A.; Khan, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 6282
- [65] Bujan, M.; Vdovic, N.; Filipovic-Vincekovic, N. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, *118*, 121
- [66] Filipovic-Vincekovic, N.; Pucic, I.; Popovic, S.; Tomasic, V.; Tezak, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 396
- [67] Filipovic-Vincekovic, N.; Bujan, M.; Smit, I.; Tusek-Bozic, Lj.; Stefanic, I. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *201*, 59
- [68] Chen, L.; Xiao, J.-X.; Ruan, K.; Ma, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7250
- [69] Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 905
- [70] Patist, A.; Kanicky, J. R.; Shukla, P. K.; Shah, D. O. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *245*, 1
- [71] Kaiser, S.; *Dissertation*, Bayreuth, **1997**
- [72] Hoffmann, H.; Kaiser, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 1
- [73] Schurtenberger, P.; Mazer, N.; Waldvogel S.; Känzig, W. *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, *775*, 111
- [74] Schurtenberger, P.; Mazer, N.; Känzig, W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1042
- [75] Almog, S.; Kushnir, T.; Nir, S.; Lichtenberg, D. *Biochemistry* **1986**, *25*, 2597
- [76] Egelhaaf, S. U.; Schurtenberger, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2804
- [77] Egelhaaf, S. U.; Olsson, U.; Schurtenberger, P. *Physica B* **2000**, *276-278*, 326
- [78] Ollivon, M.; Eidelman, O.; Blumenthal, R.; Walter, A. *Biochemistry* **1988**, *27*, 1695
- [79] Almog, S.; Litman, B. J.; Wimley, W.; Cohen, J.; Wachtel, E. J.; Barenholz, Y.; Ben-Shaul, A.; Lichtenberg, D. *Biochemistry* **1990**, *29*, 4582
- [80] Lesieur, P.; Kiselev, M. A.; Barsukov, L. I.; Lombardo, D. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 623
- [81] Elamrani, K.; Blume, A.; *Biochemistry* **1982**, *21*, 521
- [82] Campbell, S. E.; Zhang, Z.; Friberg, S. E.; Patel, R. *Langmuir* **1998**, *14*, 590
- [83] Nomura, F.; Nagata, M.; Inaba, T.; Hiramatsu, H.; Hotani, H.; Takiguchi, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 2340
- [84] Saitoh, A.; Takiguchi, K.; Tanaka, Y.; Hotani, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 1026
- [85] Silvander, M.; Karlsson, G.; Edwards, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 104
- [86] Chen, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9488

- [87] Campbell, S. E.; Yang, H.; Patel, R.; Friberg, S. E.; Aikens, P. A. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 303
- [88] Friberg, S. E., Campbell, S.; Fei, L.; Yang, H.; Patel, R.; Aikens, P. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, 129-130, 167
- [89] Farquhar, K. D.; Misran, M.; Robinson, B. H.; Steytler, D. C.; Morini, P.; Garrett, P. R.; Holzwarth, J. F. *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, 8, 9397
- [90] Robinson, B. H.; Bucak, S.; Fontana, A. *Langmuir* **2000**, 16, 8231
- [91] O'Connor, A. J.; Hatton, T. A.; Bose, A. *Langmuir* **1997**, 13, 6931
- [92] Xia, Y.; Goldmints, I.; Johnson, P. W.; Hatton, T. A.; Bose, A. *Langmuir* **2002**, 18, 3822
- [93] Noguchi, H.; Takasu, M. *Physical Review E* **2001**, 64, 041913
- [94] Bergmeier, M.; Hoffmann, H.; Thunig, C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5767
- [95] Bergmeier, M.; Gradzielski, M.; Thunig, C.; Hoffmann, H. *Il Nuovo Cimento* **1998**, D20, 2251
- [96] Hoffmann, H.; Bergmeier, M.; Gradzielski, M.; Thunig, C. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1998**, 109, 13
- [97] Gibbs, J. W., *The Collected Works of J. W. Gibbs Vol. I*, Longmans, Green, London, 1928
- [98] de Noüy, P. L.; *J. Gen. Physiol.* **1919**, 1, 521
- [99] Harkins, W. D.; Jordan, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 1751
- [100] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1906**, 19, 289
- [101] Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, 3, 137
- [102] Roscoe, R. *Brit. J. Appl. Phys.* **1952**, 3, 267
- [103] Smykatz-Klass, W.; *Differential Thermal Analysis*, Springer Verlag, Berlin, 1974
- [104] Pope, M. I.; Judd, M. D. *Differential Thermal Analysis*, Hayden & Son, London, 1977
- [105] I. Spring, *Dissertation*, Bayreuth, 2000
- [106] Robenek, H. *Mikroskopie in Forschung und Praxis*, GIT-Verlag, Darmstadt, 1995
- [107] Bergmeier, M., *Dissertation*, Bayreuth, 1998
- [108] Chu, B. *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York, 1976
- [109] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, 1976

- [110] Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1985
- [111] Schmitz, K. S. *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, Boston, 1990
- [112] Kluge, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1974
- [113] Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Krieger, Huntington, New York, 1979
- [114] Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982
- [115] Narayanan, T.; Diat, O.; Bösecke, P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2001**, 467-468, 1005
- [116] Ulbricht, W.; *Dissertation*, Erlangen-Nürnberg, 1973
- [117] Lange, H. *Kolloid Z.* **1953**, 131, 96
- [118] Shinoda, K. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 541
- [119] Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1984
- [120] Guggenheim, E. A. *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952
- [121] Guggenheim, E. A. *Statistical Thermodynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1966
- [122] Pöbnecker, G.; *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1991**
- [123] Holland, P. M. *Adv. Coll. Interface Sci.* **1986**, 26, 111
- [124] Bergström M. *Langmuir* **2001**, 17, 993
- [125] von Berlepsch, H.; de Vries, R. *Eur. Phys. J. E* **2000**, 1, 141
- [126] Jung, H. T.; Coldren, B.; Zasadinski, J. A.; Iampietro, D. J.; Kaler, E. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, 98, 1353
- [127] Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley, New York, 1980
- [128] Doi, M.; Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1986
- [129] Khartory, A., Lequeux, F.; Kern, F.; Candau, S. J. *Langmuir* **1993**, 9, 1456
- [130] Kern, F.; Lemarechal, P.; Candau, S. J.; Cates, M. E. *Langmuir* **1992**, 8, 437
- [131] Schmölzer, St.; Gräbner, D.; Gradzielski, M.; Narayanan, T. *Phys. Rev. Let.* **2002**, 88, 258301
- [132] Vautrin, C.; Dubois, M.; Zemb, Th.; Schmölzer, St.; Hoffmann, H.; Gradzielski, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 217, 165

- [133] Marques, E. F.; Khan, A.; Lindman, B. *Thermochimica Acta* **2002**, 394, 31
- [134] Herve, P.; Roux, D.; Bellocq, A. M.; Nallet, F.; Gulik-Krzywicki, T. *J. Phys. II France* **1993**, 3, 1255
- [135] Gradzielski, M.; Bergmeier, M.; Hoffmann, H.; Müller, M.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11594
- [136] Tsurata, H.; Vachette, P.; Kantrowitz, E. R. *Proteins* **1998**, 31, 383
- [137] Chen, L.; Wildegger, G.; Kiefhaber, T.; Hodgson, K. O.; Doniach, S. *J. Mol. Biol.* **1998**, 276, 225
- [138] Segel, D. J.; Bachmann, A.; Hofrichter, J.; Hodgson, K. O.; Doniach, S.; Kiefhaber, T. *J. Mol. Biol.* **1999**, 288, 489
- [139] Zanini, F.; Lausi, A.; Savoia, A. *Genetica*, **1999**, 106, 171
- [140] Winterhalter, M.; Helfrich, W. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 327
- [141] Helfrich, W. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, 6, A79
- [142] Safran, S. A.; Pincus, P. A.; Andelman, D.; MacKintosh, F. C. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 1071
- [143] Merta, J.; Garamus, V. M.; Kuklin, A. I.; Willumeit, R.; Stenius, P. *Langmuir* **2000**, 16, 10061
- [144] Salkar, R. A.; Hassan, P. A.; Samant, S. D.; Valaulikar, B. S.; Kumar, V. V.; Kern, F.; Candau, S. J.; Manohar, C. *Chem. Commun.* **1996**, 10, 1223
- [145] Zemb, T.; Charpin, P. *J. Phys.* **1985**, 46, 249
- [146] Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1024
- [147] Kahlweit, M.; *Pure. Appl. Chem.* **1981**, 53, 2069
- [148] Brasher, L. L.; Kaler, E. W. *Langmuir* **1996**, 12, 6270
- [149] Laughlin, R. G.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, 128, 2

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, daß ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation zu diesem oder einem gleichartigem Thema einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den 16. Juni 2003